

Mastergradsoppgave i kjemi

**Eline Aasen Tråseth**

**Syntese og  
karakterisering av nye  
syklometallerte  
Au(III)komplekser**

**Omfang: 60 studiepoeng**

**KJEMISK INSTITUTT**

Det matematisk-naturvitenskapelige  
fakultet

**UNIVERSITETET I OSLO 05/2014**





## Forord

Arbeidet med denne masteroppgaven ble utført ved Kjemisk Institutt, Universitetet i Oslo. Veileder var Professor Mats Tilset.

Takk til Mats for all veiledning i løpet av mastergraden. Takk til Eirin for samarbeidet disse to årene. Jeg er veldig glad for at jeg ble med på gullprosjektet, og jeg har satt stor pris på all hjelpen jeg har fått, både i forhold til det praktiske og det teoretiske.

Takk til Sigurd for alle røntgenstrukturer du har tatt opp for meg. Takk til Frode Rise og Dirk Petersen for all opptakstid jeg har fått på NMR-instrumentene. Takk til David Wragg for all hjelp og tolkning av pulverdiffraktogrammene, og takk til Osamu Sekiguchi for MS-spektre. Takk til nåværende og tidligere medlemmer av Tilset-gruppen og Katalysegruppen for et godt samarbeid i løpet av disse årene.

En stor takk til Mats, Eirin, Magnus og Martin for korrekturlesing, og for å ha gitt meg rask og god tilbakemelding i løpet av skriveprosessen. Takk til Knut for all faglig hjelp samt svar på alle mine spørsmål, og for å ha delt kontor med meg disse tre årene.

Blindern, mai 2014

Eline Aasen Tråseth





## Sammendrag

Syklometallerte Au(III)-komplekser har vist seg lovende som potensielle kreftmedisiner og som katalysatorer innen homogen katalyse. De syklometallerte Au(III)-kompleksene er i midlertidig relativt lite utforsket, og gode syntesemetoder for syntese av slike komplekser er begrenset. Det er derfor ønskelig å utforske kjemien til disse kompleksene, både med hensyn på syntese, struktur, reaktivitet og katalyse.

I denne oppgaven beskrives syntese og karakterisering av fire nye syklometallerte Au(III)-komplekser. Kompleksene har blitt karakterisert ved hjelp av NMR, MS, elementanalyse samt énkrySTALL røntgendiffraksjon. To tidligere rapporterte Au(III)-komplekser ble studert med henblikk på katalyse med eten som substrat. De to kompleksene viste ikke tegn på katalytisk aktivitet. I stedet ble en formell innsetting av eten observert for det ene Au(III)-komplekset. Mekanismen for denne viktige reaksjonen, som er av relevans for katalyse, er blitt studert.

## Forkortelser

Ar	aryl
bs	bred singlet
COD	syklooktadien
COLOC	heteronukleær korrelasjon gjennom flere bindinger (correlation through long-range coupling)
COSY	korrelasjonsspektroskopi
$\delta$	kjemisk skift
d1	relaksasjonsforsinkelse
d8	miksetid
D	donoratom
d	dublett
d	døgn
damp	2-(dimetylamin)metylphenyl
dd	dobbel dublett
ddd	dobbel dobbel dublett
DMSO	dimetylsulfoksid
EI	elektronionisering
ekv	ekvivalent
ESI	elektrospray ionisering
H2BC	heteronukleær korrelasjon gjennom to bindinger. (heteronuclear two-bond correlation)
HETCOR	heteronukleær korrelasjon
HMBC	heteronukleær korrelasjon gjennom flere bindinger (heteronuclear multiple-bond correlation)
HSQC	heteronukleær korrelasjon gjennom en binding (heteronuclear single-quantum correlation)
$J$	koblingskonstant
M	metall

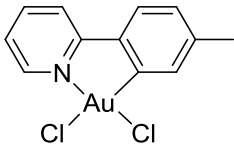
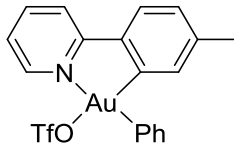
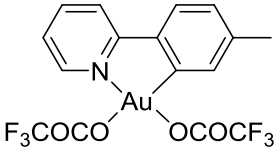
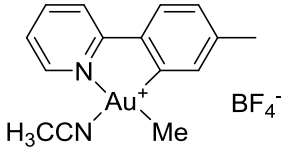
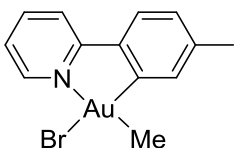
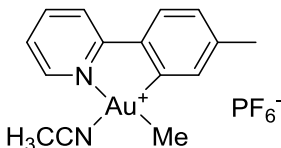
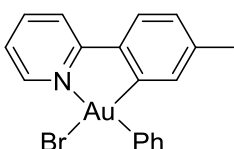
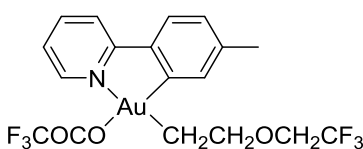
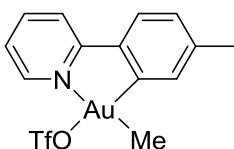
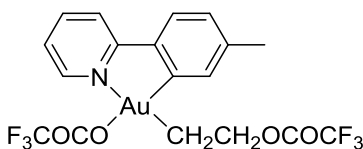
m	multiplett
<i>m</i>	meta
Me	metyl
min	minutt(er)
MS	massespektrometri
MS-HR	høyoppløsnings massespektrometri
<i>m/z</i>	masse-til-ladnings-forhold
NHC	N-heterosyklisk karben
NMR	kjernemagnetisk resonans
NOESY	nukleær Overhauser-effekt spektroskopi
ns	antall scans
<i>o</i>	ortho
OAc	acetoksy
<sup>-</sup> OTf	triflat, -OSO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>
<i>p</i>	para
Ph	fenyl
ppm	del per million
ppy	2-fenylpyridin
q	kvertett
rt	romtemperatur
s	singlett
s	sekunder
t	time(r)
t	triplett
TFA	trifluorediksyre
TFE	2,2,2-trifluoretanol
THF	tetrahydrofuran
tpy	2-( <i>p</i> -tolyl)pyridin
Å	Ångstrøm

## Tegnsetting

I norsk rettskriving er det vanlig å bruke komma som desimalskilletegn. Dette kan gi et uoversiktlig inntrykk, spesielt ved rapportering av spektroskopiske data. Det er derfor konsekvent benyttet punktum som desimalskilletegn i denne oppgaven.

## Oversikt over kjemiske forbindelser

Tabell : Oversikt over syntetiserte forbindelser

Nummerering	Struktur	Nummerering	Struktur
5		10	
6		11a	
7		11b	
8		12	
9		13	

## Innhold

Forord.....	iii
Sammendrag.....	v
Forkortelser.....	vi
Tegnsetting .....	viii
Oversikt over kjemiske forbindelser .....	viii
Mål med oppgaven .....	1
Kapittel 1: Introduksjon til syklometallerte Au-komplekser.....	2
1.1 Innledning .....	2
1.2 Syklometallerte komplekser .....	2
1.2.1 Generelt .....	2
1.2.2 Historisk .....	4
1.3 Syklometallerte gullkomplekser .....	7
1.3.1 Au(III) versus Pt(II) .....	7
1.3.2 Historisk .....	8
1.4 Syklometallerte gullkomplekser som kreftmedisin .....	10
1.5 Syklometallerte Au(III)-komplekser som katalysatorer innen homogen katalyse .....	11
1.5.1 Generelt .....	11
1.5.2 Syklometallerte Au(III) katalysatorer .....	13
1.6 Tidligere arbeid i Tilsetgruppen på syklometallerte gullkomplekser .....	15
Kapittel 2: Syntese av monoalkylerte Au(III)-komplekser .....	17
2.1 Bakgrunn .....	17
2.1.1 Mikrobølgeovnsyntese .....	17
2.2 Resultater og diskusjon .....	19
2.2.1 Syntese av Au(OCOCF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (tpy) (6) .....	19
2.2.2 Syntese av AuBrMe(tpy) (7) .....	29
2.2.3 Syntese av AuBrPh(tpy) (8) .....	30
2.3 Konklusjon.....	34
Kapittel 3: Syntese og karakterisering av AuMe(OTf)(tpy) (9) AuPh(OTf)(tpy) (10).....	35
3.1 Bakgrunn .....	35
3.2 Resultater og diskusjon .....	36
3.2.1 Synteserute .....	36

3.2.2 Syntese av AuMe(OTf)(tpy) (9) .....	36
3.2.3 Syntese av AuPh(OTf)(tpy) (10) .....	37
3.3 Karakterisering .....	38
3.3.1 Karakterisering av AuMe(OTf)(tpy) (9) .....	38
3.3.2 Karakterisering av AuPh(OTf)(tpy) (10) .....	41
3.4 Konklusjon .....	51
Kapittel 4: Syntese og karakterisering av kationiske Au(III)-komplekser .....	52
4.1 Bakgrunn .....	52
4.2 Resultater og diskusjon .....	53
4.2.1 Syntese av AuMe(NCMe)(tpy) <sup>+</sup> BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> (11a) .....	53
4.2.2 Opparbeiding av AuMe(NCMe)(tpy) <sup>+</sup> BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> 11a .....	55
4.2.3 Syntese av og AuMe(NCMe)(tpy) <sup>+</sup> PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> (11b) .....	57
4.3 Karakterisering .....	57
4.3.1 Karakterisering av AuMe(NCMe)(tpy) <sup>+</sup> BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> (11a) .....	57
4.3.2 Karakterisering av AuMe(NCMe)(tpy) <sup>+</sup> PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> (11b) .....	62
4.4 Konklusjon .....	64
Kapittel 5: Formell innsetting av eten .....	65
5.1 Bakgrunn .....	65
5.2 Resultater og diskusjon .....	68
5.2.1 Katalytisk testing av Au(OCOCF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (tpy) (6) og AuMe(OTf)(tpy) (7) .....	68
5.2.2 Syntese av Au(OCOCF <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> )(tpy) (12) og Au(OCOCF <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCOCF <sub>3</sub> )(tpy) (13) .....	74
5.2.3 Forsøk på reaksjon mellom Au(OCOCF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (tpy) (6) og eten i H <sub>2</sub> O .....	79
5.3 Karakterisering .....	81
5.3.1 Karakterisering av Au(OCOCF <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> )(tpy) (12) .....	81
5.3.2 Karakterisering av Au(OCOCF <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCOCF <sub>3</sub> )(tpy) (13) .....	84
5.4 Konklusjon .....	88
Kapittel 6: Konklusjoner og forslag til videre arbeid. ....	89
Kapittel 7: Eksperimentelt .....	91
Syntese av forbindelsene 1-4 .....	93
Syntese av amid 1 .....	93
Syntese av iminoylklorid 2 .....	95
Syntese av iminoimidazoliumklorid 3 .....	97

Syntese av Ag(I)-karbenkompleks 4 .....	99
Syntese av AuCl <sub>2</sub> (tpy) (5) .....	101
Syntese av Au(OCOCF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (tpy) (6) fra Au(OAc) <sub>3</sub> .....	103
Syntese av Au(OCOCF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (tpy) (6) fra Au(OH) <sub>3</sub> .....	105
Syntese av AuBrMe(tpy) (7) .....	107
Syntese av AuBrMe(tpy) (7) .....	107
Forsøk på syntese av AuBrMe(tpy) (7).....	109
Forsøk på syntese av AuBrMe(tpy) (7).....	110
Syntese av AuBrMe(tpy) (7) .....	110
Syntese av AuBrPh(tpy) (8) .....	111
Syntese av AuBrPh(tpy) (8) .....	113
Forsøk på syntese av AuBrPh(tpy) (8).....	115
Syntese av AuBrPh(tpy) (8) .....	116
Forsøk på syntese av AuBrPh(tpy) (8).....	117
Forsøk på syntese av AuBrPh(tpy) (8).....	118
Forsøk på syntese av AuBrPh(tpy) (8).....	119
Forsøk på syntese av AuBrPh(tpy) (8).....	119
Forsøk på syntese av AuBrPh(tpy) (8).....	120
Forsøk på syntese av AuBrPh(tpy) (8).....	120
Forsøk på syntese av AuBrPh(tpy) (8).....	121
Forsøk på syntese av AuBrPh(tpy) (8).....	121
Forsøk på syntese av AuBrPh(tpy) (8).....	122
Forsøk på syntese av AuBrPh(tpy) (8).....	122
Forsøk på syntese av AuBrPh(tpy) (8).....	123
Forsøk på syntese av AuBrPh(tpy) (8).....	124
Syntese av AuMe(OTf)(tpy) (9) .....	125
Syntese av AuPh(OTf)(tpy) (10) .....	127
Forsøk på syntese av AuPh(OTf)(tpy) (10) .....	127
Forsøk på syntese av AuPh(OTf)(tpy) (10) .....	128
Forsøk på syntese av AuPh(OTf)(tpy) (10) .....	128
Syntese av AuPh(OTf)(tpy) (10) .....	129
Syntese av AuPh(OTf)(tpy) (10) .....	130
Syntese av [AuMe(NCMe)(tpy)] <sup>+</sup> BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> (11a) .....	133

Forsøk på syntese av $[\text{AuMe}(\text{NCMe})(\text{tpy})]^+ \text{BF}_4^-$ (11a).....	133
Forsøk på syntese av $[\text{AuMe}(\text{NCMe})(\text{tpy})]^+ \text{BF}_4^-$ (11a).....	134
Forsøk på syntese av $[\text{AuMe}(\text{NCMe})(\text{tpy})]^+ \text{BF}_4^-$ (11a).....	134
Forsøk på syntese av $[\text{AuMe}(\text{NCMe})(\text{tpy})]^+ \text{BF}_4^-$ (11a).....	135
Forsøk på syntese av $[\text{AuMe}(\text{NCMe})(\text{tpy})]^+ \text{BF}_4^-$ (11a).....	136
Forsøk på syntese av $[\text{AuMe}(\text{NCMe})(\text{tpy})]^+ \text{BF}_4^-$ (11a).....	137
Syntese av $[\text{AuMe}(\text{NCMe})(\text{tpy})]^+ \text{BF}_4^-$ (11a) .....	138
Syntese av $[\text{AuMe}(\text{NCMe})(\text{tpy})]^+ \text{PF}_6^-$ (11b) .....	140
Katalytisk testing av $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$ (6a) og $\text{AuMe}(\text{OTf})(\text{tpy})$ (9).....	142
Syntese av $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3)(\text{tpy})$ (12) .....	144
Syntese av $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3)(\text{tpy})$ (12) .....	144
Syntese av $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3)(\text{tpy})$ (12) .....	145
Syntese av $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3)(\text{tpy})$ (12) .....	146
Syntese av $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCF}_3)(\text{tpy})$ (13).....	149
Syntese av $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCF}_3)(\text{tpy})$ (13).....	150
<i>In situ</i> fremstilling av $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3)(\text{tpy})$ (12) fra $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCF}_3)(\text{tpy})$ (13).....	153
<i>In situ</i> fremstilling av $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCF}_3)(\text{tpy})$ (13) fra $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3)(\text{tpy})$ (12).....	153
Forsøk på reaksjon mellom $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$ og eten i $\text{H}_2\text{O}$ .....	154
Forsøk på <i>in situ</i> fremstilling av $\text{AuMe}(\text{OTf})(\text{tpy})$ (9) med $\text{NaOTf}$ .....	155
Forsøk på syntese av $\text{AuMe}(\text{OTf})(\text{tpy})$ (9) med $\text{NaOTf}$ .....	155
Forsøk på syntese av $\text{AuMe}(\text{OTf})(\text{tpy})$ (9) med $\text{NaOTf}$ .....	156
Forsøk på syntese av protonert $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$ .....	157
Appendiks.....	158
Forbindelse 1.....	158
Forbindelse 2.....	159
Forbindelse 3.....	160
Forbindelse 4.....	161
Forbindelse 5.....	162
Forbindelse 6 fra $\text{Au}(\text{OAc})_3$ .....	163
Forbindelse 6 fra $\text{Au}(\text{OH})_3$ .....	165
Forbindelse 7.....	169



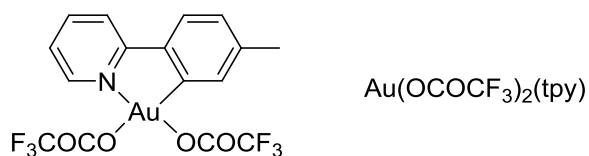
Forbindelse 8.....	170
Forbindelse 9.....	173
Forbindelse 10.....	178
Forbindelse 11a.....	192
Forbindelse 11b .....	200
Katalytisk testing av $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$ (6a) og $\text{AuMe}(\text{OTf})(\text{tpy})$ (9).....	202
Forbindelse 12.....	222
Forbindelse 13.....	230
<i>In situ</i> fremstilling av $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3)(\text{tpy})$ (12) fra $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCF}_3)(\text{tpy})$ (13).....	238
<i>In situ</i> fremstilling av $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCF}_3)(\text{tpy})$ (13) fra $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3)(\text{tpy})$ (12).....	239
Forsøk på reaksjon mellom $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$ og eten i $\text{H}_2\text{O}$ .....	240
Forsøk på syntese av protonert $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$ .....	242
Pulverrøntgen diffraksjonsanalyse av forbindelse 6 fra $\text{Au}(\text{OH})_3$ og $\text{Au}(\text{OAc})_3$ . ....	244
Referanser .....	248



## Mål med oppgaven

Bruk av gullforbindelser som katalysatorer i homogen katalyse har gjennomgått en stor utvikling de senere årene.<sup>[1-2]</sup> Gull katalyserer blant annet reaksjoner der umettede organiske molekyler, som for eksempel alkener og alkyner, knyttes sammen i forskjellige slags koblingsreaksjoner. De fleste gullkatalyserte reaksjoner blir katalysert av Au(I)-komplekser. Au(III)-komplekser er fortsatt lite utforsket sammenliknet med Au(I)-komplekser, både når det gjelder syntese av disse kompleksene og med henblikk på homogen katalyse.<sup>[3]</sup> Tilset-gruppen har særskilt fokus på Au(III)-komplekser, og flere av gruppens masteroppgaver og doktoravhandlinger dreier seg om gullkjemi.

Målet med denne masteroppgaven har vært å syntetisere og karakterisere nye syklometallerte Au(III)-komplekser, og studere dem med henblikk på katalytiske anvendelser. Det ble tatt utgangspunkt i gruppens tidligere publiserte og effektive fremstilling av forbindelsen  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$ .<sup>[4]</sup>



# Kapittel 1: Introduksjon til syklometallerte Au-komplekser

## 1.1 Innledning

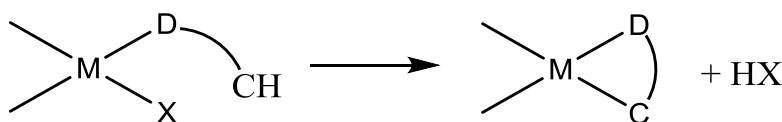
Au er et edelmetall som har vært kjent i tusener av år. Au forekommer i naturen i sin elementære form, og ble tidlig brukt til å lage smykker og mynter på grunn av sin stabilitet og mykhet.<sup>[5]</sup> På grunn av sin unike stabilitet ble Au lenge feilaktig ansett for å være kjemisk inert, og ble derfor lenge oversett som en potensiell katalysator innen homogen katalyse.<sup>[6-7]</sup> Få publikasjoner der Au ble brukt som katalysator eksisterte før år 2000.<sup>[1-2]</sup> Siden den gang har det vært et gullrush i homogen katalyse, og et stort antall applikasjoner i organisk kjemi har blitt rapportert.<sup>[1-2]</sup> De fleste forbindelsene som blir syntetisert ved hjelp av gullkatalysatorer blir katalysert av Au(I). Kunnskapen om Au(I) har nådd et avansert nivå og har ført til syntese av finjusterte katalysatorer som kan brukes i spesifikke prosesser.<sup>[3]</sup> Au(III) er fortsatt lite utforsket sammenliknet med Au(I), men stadig flere Au(III)-katalysatorer blir nå tatt i bruk.<sup>[3]</sup> Au(III)-komplekser er spesielt interessante på grunn av sine katalytiske egenskaper i organiske transformasjoner.<sup>[1, 3, 8-9]</sup> I tillegg er syklometallerte Au(III)-komplekser lovende som potensiell kreftmedisin,<sup>[10-12]</sup> og flere komplekser har vist seg å inneha luminiserende egenskaper.<sup>[13-15]</sup>

## 1.2 Syklometallerte komplekser

### 1.2.1 Generelt

Selv om syklometallering har vært kjent siden 1960-tallet,<sup>[16]</sup> ble begrepet syklometallering først introdusert i 1973 av Trofimenko da han beskrev syklometalleringen av palladium.<sup>[17]</sup> Syklometallerte komplekser er metallkomplekser som har en koordinasjonsbinding mellom et overgangsmetall, M, og et donatoratom, D,

samt en metall-karbon binding (Skjema 1.1).<sup>[18-20]</sup> Metall-karbon bindingen blir dannet ved en intramolekylær C-H aktivering, og det koordinerte molekylet danner en kelaterende ring som inneholder en metall-karbon  $\sigma$ -binding.<sup>[18, 20-21]</sup> Vanlige donoratomer er nitrogen, fosfor, arsen, oksygen og svovel.<sup>[18, 20, 22]</sup> Det vil videre bli fokusert på syklometallerte komplekser der nitrogen fungerer som donoratom da dette er mest relevant for denne oppgaven.



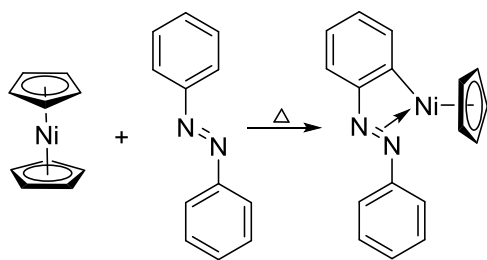
**Skjema 1.1: Syklometallering av et overgangsmetall. X = utgående gruppe.**<sup>[18-20, 23]</sup>

Syklometallering er en mild måte å aktivere sterke C-H og C-R bindinger på.<sup>[22]</sup> I tillegg er syklometalleringsreaksjonene svært allsidige med tanke på syntese av metallorganiske komplekser og de har et stort bruksområde, spesielt innenfor materialvitenskap og homogen katalyse.<sup>[22]</sup> På grunn av dette har syklometalleringsreaksjoner fått mye oppmerksomhet de senere årene.

Når ligander er kelaterende betyr det at de bindes til metallet via flere atomer. Er liganden monodentat bindes liganden via ett atom til metallet. Følgelig er en bidentat ligand bundet til metallet via to atomer, mens en polydentat ligand er bundet via flere enn to atomer. Kelateringen har en stabiliserende effekt i metallkomplekset. Komplekser med kelaterende ligander er mer stabile sammenliknet med komplekser som kun har monodentate ligander.<sup>[22-23]</sup> Den kelaterende liganden og metallet danner som oftest, på grunn av stabilitet, et ringsystem med fem atomer. Dersom den kelaterende liganden og metallet ikke kan danne en femring kan syklometallerte komplekser med både fire- og seksringer dannes.<sup>[22]</sup>

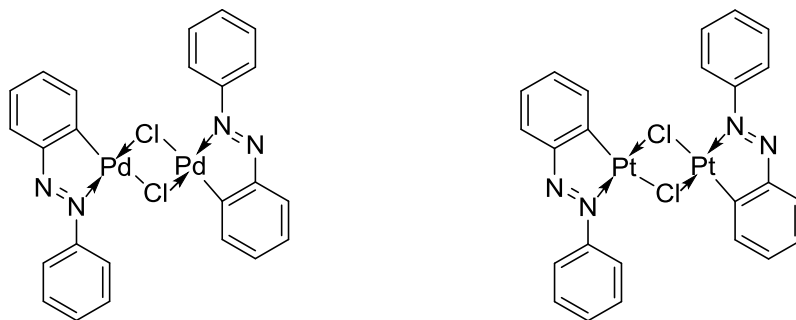
### 1.2.2 Historisk

De første eksemplene på syklometallering, og C-H aktivering, kom på 1960-tallet. I 1963 syntetiserte Kleiman og Dubeck det første syklometallerte metallkomplekset dannet fra en reaksjon mellom azobenzen og nikkелocen (Skjema 1.2).<sup>[16]</sup>



Skjema 1.2: Kleiman og Dubecks synteserute og foreslåtte produkt.<sup>[16]</sup>

Kleiman og Dubeck foreslo at azobenzen donerte  $\pi$ -elektroner til nikkел fra nitrogen-nitrogen dobbeltbindingen, men presiserte at dette ikke kunne bestemmes uten videre undersøkelser med røntgendiffraksjon.<sup>[16]</sup> I 1965 syntetiserte Cope og Siekman liknende syklometallerte komplekser fra azobenzen med Pd(II) og Pt(II) istedenfor Ni(II) (Figur 1.1).<sup>[24]</sup>

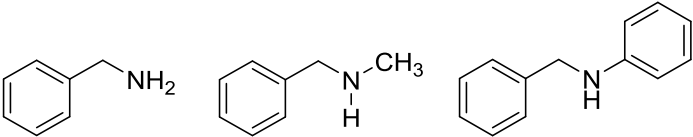
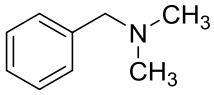
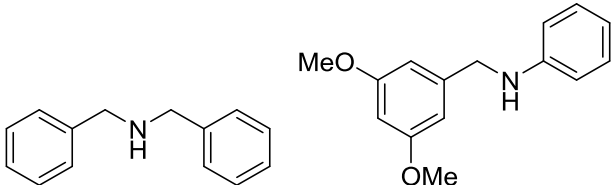
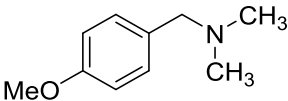
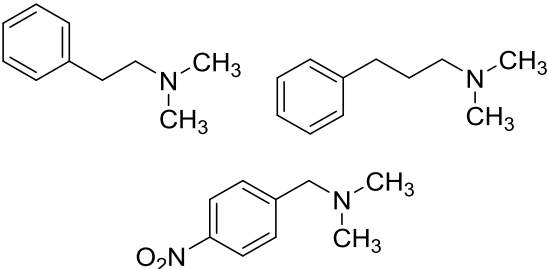
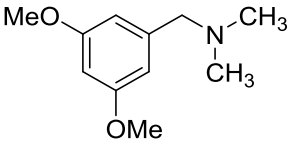
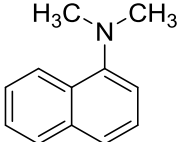


Figur 1.1: Cope og Siekmans dimeriske metallkomplekser.<sup>[24]</sup>

Cope og Siekman foreslo at nitrogen koordinerer gjennom sitt ledige elektronpar til metallet, og ikke gjennom nitrogen-nitrogen dobbeltbindingen slik Kleiman og Dubeck presenterte det. For å finne ut om syklometalleringene var begrenset til azobenzen undersøkte Cope og Friedrich hvilke faktorer som var avgjørende for å få et syklometallert kompleks. Cope og Friedrich varierte mellom ulike benzylaminer for å se

hvilke som gav de ønskede syklometallerte kompleksene.<sup>[25]</sup> Tabell 1.1 viser noen av benzylaminene som ble prøvd ut. Kolonnen til venstre viser benzylaminer som kun koordinerte til metallet. Kolonnen til høyre viser benzylaminene som gav de ønskede syklometallerte kompleksene.

**Tabell 1.1: Oversikt over ulike benzylaminer brukt i syklometalleringsforsøk med Pt(II)/Pd(II).**<sup>[25]</sup>

Ligand ble koordinert til metall	Ligand gav syklometallert kompleks
	
	
	
	

For å få det ønskede syklometallerte produktet konkluderte Cope og Friedrich med at et tertiært amin måtte benyttes samt at metallet og liganden måtte utgjøre en femring ved dannelsen av en metall-karbon  $\sigma$ -binding. I alle tilfellene der et primært eller sekundært benzylamin ble benyttet ble bare metallkomplekset med liganden koordinert observert. Når benzylaminet ble substituert til et tertiært amin ble både koordinering av liganden samt *ortho*-substitusjon til det syklometallerte komplekset observert. Årsaken til denne observerte forskjellen mellom de primære, sekundære og tertiære aminene er sterisk begrunnet. Primære og sekundære aminer vil, av steriske årsaker, koordinere sterkere

til metallet sammenliknet med et tertiært amin. Denne sterkere koordineringen fører til en mindre elektrofil karakter på metallet, noe som hindrer et elektrofilt angrep *orto* på den aromatiske ringen senere.<sup>[21, 25]</sup> I tillegg har primære og sekundære aminer høyere rotasjonsentropi sammenliknet med et tertiært amin.<sup>[26]</sup> Når donoratomet er koordinert til metallet vil rotasjon være mulig rundt M-D bindingen for primære og sekundære aminer. Rotasjonsentropien er dermed høy og en eventuell syklometallering vil medføre et høyt tap av rotasjonsentropi, noe som er ufavorabelt.<sup>[20, 22, 27]</sup> Et tertiært amin vil ha lav rotasjonsentropi når det er koordinert til metallet og syklometalleringen vil ikke medføre store entringer i rotasjonsentropien. Det vil si, jo mer hindret donoratomet er, jo mer favorisert er syklometalleringen.<sup>[20, 22, 27-28]</sup> Dersom det tertiære aminet ( $-NR_2$ ) er substituert med store alkyl-grupper vil ikke aminet greie å koordinere til metallet.<sup>[22]</sup> Om  $R = Et$  vil aminet koordinere svakt til metallet. Dersom  $R = iPr$  vil ikke aminet koordinere i det hele tatt.<sup>[22, 29]</sup> Best egnet er tertiære aminer med  $R = Me$  eller heterosykliske aminer.<sup>[18, 22, 29]</sup>

Et tertiært amin danner ikke et syklometallert kompleks dersom den aromatiske ringen er substituert med en elektrontiltrekkende gruppe, som for eksempel en nitrogruppe. Dersom nitrogruppen erstattes med en elektrondonerende metoksygruppe dannes det ønskede syklometallerte produktet.<sup>[25]</sup> Cope og Friedrich prøvde å gjøre syklometalleringer med komplekser som potensielt ville dannet seks- og sjuringer, men ingen metall-karbon  $\sigma$ -binding ble observert. De fleste syklometallerte komplekser med nitrogen som donoratome bærer en fenyling da fenylsubstituerte aminer ofte danner en femring med metallet.<sup>[18, 23]</sup> I tillegg er C-H aktivering av en aromatisk  $sp^2$  C-H binding mer favorabelt sammenliknet med en alifatisk  $sp^3$  C-H binding på grunn av høyere bindingsstyrke for  $sp^3$  C-H sammenliknet med  $sp^2$  C-H.<sup>[21-22]</sup>



## 1.3 Syklometallerte gullkomplekser

### 1.3.1 Au(III) versus Pt(II)

Au(III) og Pt(II) er isoelektroniske. Det vil si at Au(III) og Pt(II) begge har åtte d-elektroner og har dermed en  $d^8$  plankvadratisk konfigurasjon. Det kan derfor forventes at Au(III) og Pt(II) har liknende kjemiske egenskaper.<sup>[30]</sup> Syklometallerte Pt(II)-komplekser har blitt grundig studert opp igjennom årene. Au(III) har blitt mye mindre studert, til tross for at Au(III) og Pt(II) isoelektroniske.<sup>[31-32]</sup>

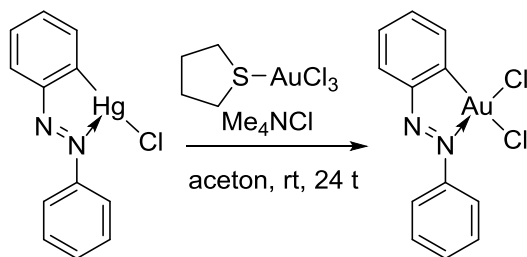
Tidlige forsøk på å danne syklometallerte Au(III)-komplekser med azobenzener og N,N-dimetylbenzylamin, etter inspirasjon fra de syklometallerte Pd/Pt(II)-kompleksene,<sup>[24]</sup> gav kun komplekser der gull koordinerte til nitrogen i liganden.<sup>[33-35]</sup> Årsaken til at syklometalleringer er enklere å få til for Pt(II) sammenliknet med Au(III) er fordi platina har et ledig koordinasjonssete etter koordinering til liganden (Figur 1.2). Hos Au(III) er det fjerde koordinasjonssetet blokkert av liganden noe som reduserer reaktiviteten mot syklometalleringen kraftig.<sup>[35]</sup> Det har blitt forsøkt å generere et ledig koordinasjonssete på Au(III) ved å fjerne et halid ved hjelp av et sølvsalt med et svakt koordinerende anion. Dette har i noen tilfeller gitt ønsket syklometallert produkt,<sup>[36-38]</sup> mens det i andre tilfeller har gitt dekomponering til metallisk gull.<sup>[35]</sup>



Figur 1.2: Koordinert Pt(II) versus koordinert Au(III).

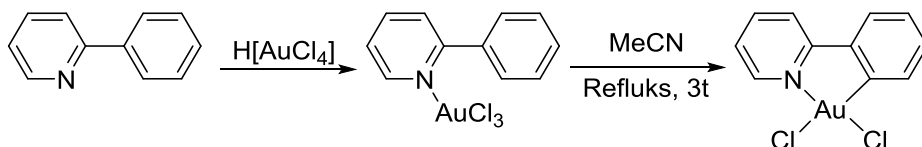
### 1.3.2 Historisk

I 1981 syntetiserte Vicente og Chiote det første syklometallerte Au(III)-komplekset ved hjelp av transmetallering fra kvikksølv (Skjema 1.3).<sup>[39]</sup> Vincente lagde senere flere ulike syklometallerte gullkomplekser ved hjelp av transmetallering med blant annet substituerte azobenzener, N,N-dimetylbenzylamin, og substituerte aryler som ligandsystemer.<sup>[40-44]</sup>



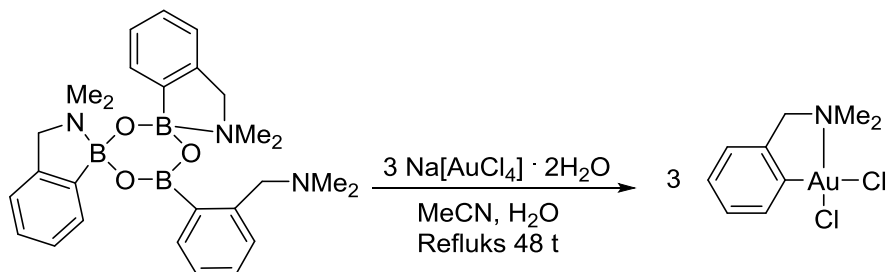
Skjema 1.3: Det første syklometallerte Au(III)-komplekset syntetisert av Vicente og Chiote.<sup>[39]</sup>

Det første eksempelet på direkte sykloaurering kom i 1989 da Constable og Leese syntetiserte AuCl<sub>2</sub>(ppy) (ppy = 2-fenylpyridin).<sup>[45]</sup> Skjema 1.4 viser synteseruten for syntesen av AuCl<sub>2</sub>(ppy). Gullkomplekset AuCl<sub>2</sub>(ppy) ble også syntetisert ved transmetallering fra kvikksølv med noe bedre utbytte sammenliknet med den direkte aureringen (90% versus 80%).



Skjema 1.4: Synteseruten for det første syklometallerte Au(III)-komplekset, AuCl<sub>2</sub>(ppy) syntetisert ved direkte aurering.<sup>[45]</sup>

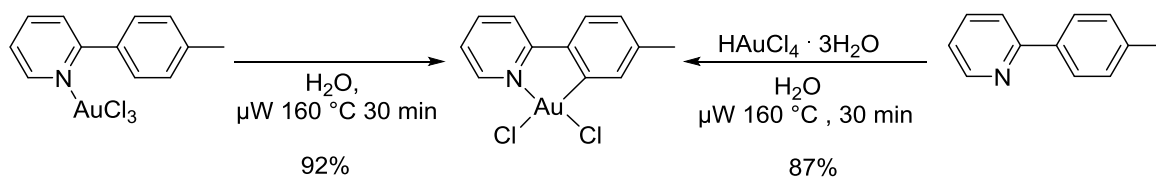
I 2001 syntetiserte Henderson *et al.*  $\text{AuCl}_2(\text{tpy})$  ( $\text{tpy} = 2\text{-(p-tolyl)pyridin}$ ) med samme metode som Constable og Leese brukte på sitt  $\text{AuCl}_2(\text{ppy})$  kompleks.<sup>[46]</sup> Reaksjonen måtte refluxeres i 6 t for å få det ønskede syklometallerte produktet  $\text{AuCl}_2(\text{tpy})$  og utbyttet var bare 38%. Selv om Constable og Leese syntetiserte det syklometallerte  $\text{Au(III)}$ -komplekset ved direkte aurering i 1989 fortsatte allikevel transmetallering fra kvikksølv å være den mest populære måten å syntetisere disse kompleksene på.<sup>[32]</sup> Transmetalleringene er effektive, noe som gir renere og raskere reaksjoner samt bedre utbytter sammenliknet med reaksjonene fra direkte sykloaurering.<sup>[47]</sup> Ulempene med transmetalleringene er at giftig kvikksølv benyttes, i tillegg til at fremstillingen av kvikksølvforløperen gir uønskede biprodukter samt dårlige utbytter.<sup>[47]</sup> Transmetallering uten giftig kvikksølv ble vist i 2011 da Flower *et al.* syntetiserte  $\text{Au(III)}$ -komplekser ved hjelp av transmetallering fra bor til gull.<sup>[48]</sup> Utbyttet på 57% var signifikant lavere sammenliknet med det tidligere rapporterte utbyttet for det samme komplekset,<sup>[44]</sup> men bruk av giftig kvikksølv ble unngått.



**Skjema 1.5: Synteseskjema for syklometallert  $\text{Au(III)}$ -kompleks ved hjelp av syklometallering fra bor.**  
[48]

I 2011 rapporterte Shaw *et al.* fra Tilset-gruppen om syntese av syklometallerte  $\text{gull(III)}$ -komplekser ved hjelp av mikrobølgeovn.<sup>[49]</sup> Arbeidet var inspirert av en tidligere artikkel som omhandlet mikrobølgeovnsyntese av syklometallerte  $\text{Pt(II)}$ -komplekser.<sup>[50]</sup> Fordelene med mikrobølgeovnsynteser er rask oppvarming til høye temperaturer, kortere reaksjonstid samt signifikant bedre utbytte på syntesene sammenliknet med tidligere direkte aureringer.<sup>[49-50]</sup> Skjema 1.6 viser synteseruten for mikrobølgeovnsyntesen av  $\text{AuCl}_2(\text{tpy})$ .  $\text{AuCl}_2(\text{tpy})$  kunne syntetiseres fra  $\text{AuCl}_3(\text{tpy})$  i 92%

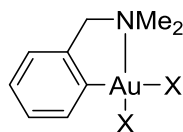
utbytte, eller fra en reaksjon mellom  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  og tpy i 87% utbytte. Shaw *et al.* syntetiserte også  $\text{AuCl}_2(\text{ppy})$  med de samme to metodene som vist i Skjema 1.6.



Skjema 1.6: Mikrobølgeovnsyntese av  $\text{AuCl}_2(\text{tpy})$  fra  $\text{AuCl}_3(\text{tpy})$  og  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .<sup>[49]</sup>

## 1.4 Syklometallerte gullkomplekser som kreftmedisin

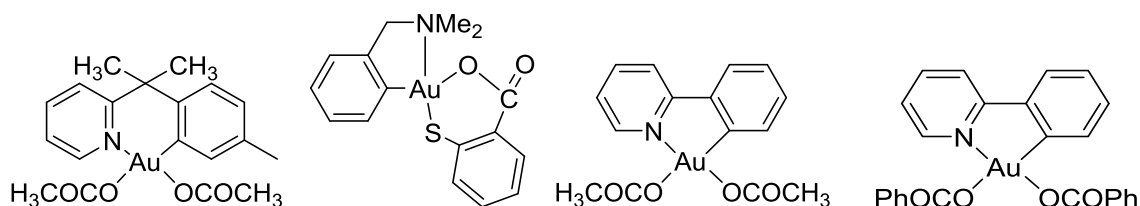
Cisplatin,  $\text{cis-PtCl}_2(\text{NH}_3)_2$ , er en av de mest brukte kreftmedisinene i verden.<sup>[32]</sup> Interessen for å finne alternative kreftmedisiner med liknende egenskaper som cisplatin har vært stor, og spesielt de isoelektroniske  $\text{Au(III)}$ -kompleksene har fått mye oppmerksomhet.<sup>[10]</sup> I 1996 oppdaget Parish *et al.* at  $\text{AuX}_2(\text{damp})$  ( $\text{damp} = 2\text{-(dimetylamin)metylfenyl}$ ) (Figur 1.3) hadde liknende cytotoxisitet som cisplatin.<sup>[51-52]</sup> Dette skapte stor interesse for bruk av syklometallerte  $\text{Au(III)}$ -komplekser som kreftmedisin.<sup>[10]</sup>



Figur 1.3:  $\text{AuX}_2(\text{damp})$ .  $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{SCN}$  og  $\text{OAc}$ .<sup>[51-52]</sup>

De syklometallerte  $\text{Au(III)}$ -kompleksene er spesielt egnet fordi den kelaterende syklometallerte liganden gir økt stabilitet til  $\text{Au(III)}$ -komplekset, og hindrer dermed at  $\text{Au(III)}$  blir redusert til  $\text{Au(I)}$  i biologiske medier.<sup>[10, 32]</sup> En annen fordel med de syklometallerte  $\text{Au(III)}$ -kompleksene er at deres steriske og elektroniske egenskaper lett

kan justeres ved å endre på donorliganden eller de andre ligandene i metallkomplekset. Blant annet vil et økende antall gull-karbon bindinger gjøre forbindelsen mer lipofil.<sup>[10]</sup> Figur 1.4 viser et utvalg syklometallerte Au(III)-komplekser som har blitt testet som potensiell kreftmedisin.<sup>[53-55]</sup>



**Figur 1.4: Ulike syklometallerte Au(III)-komplekser med lovende testresultater som eventuell kreftmedisin.**<sup>[53-55]</sup>

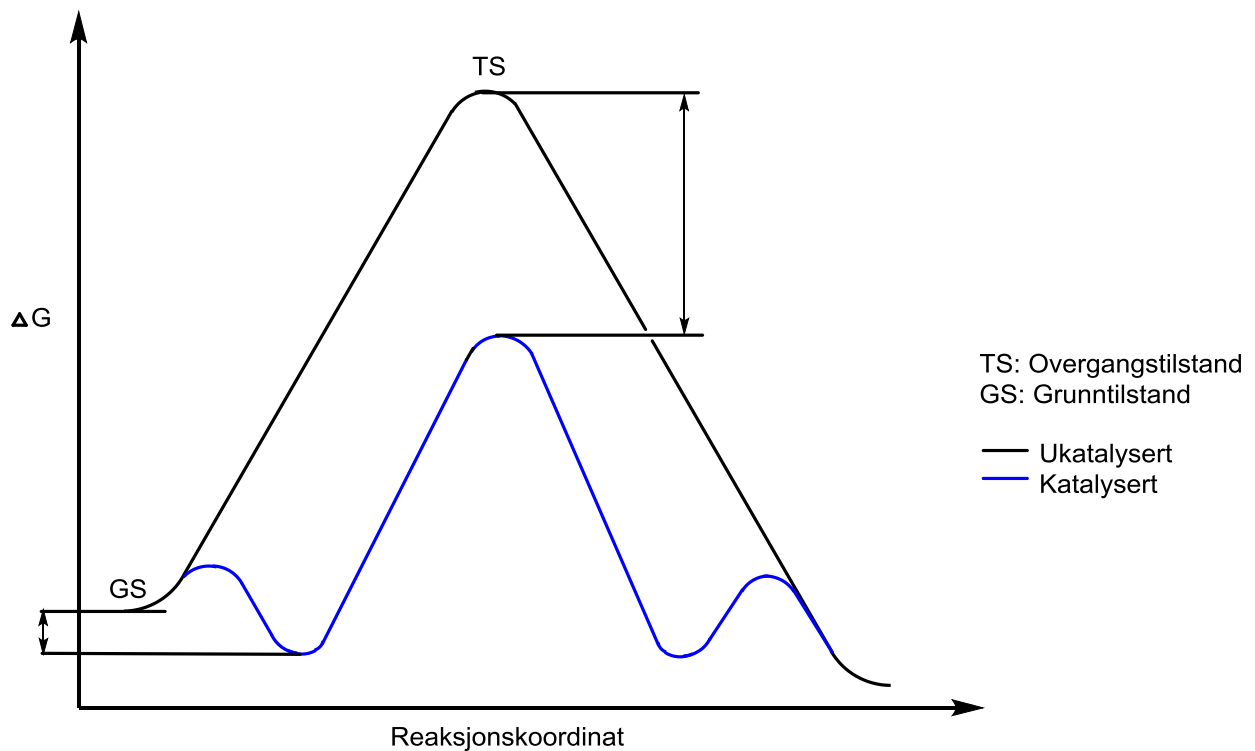
## 1.5 Syklometallerte Au(III)-komplekser som katalysatorer innen homogen katalyse

### 1.5.1 Generelt

Ordet katalysator ble introdusert av Ostwald i 1894. Ostwald definerte en katalysator som et stoff som øker hastigheten til en kjemisk reaksjon uten selv å bli forbrukt.<sup>[21]</sup> Siden katalysatoren kan brukes om og om igjen benyttes den i substøkiometriske mengder.<sup>[56]</sup> Katalysatoren påvirker hastigheten til den kjemiske reaksjonen og katalysatoren inngår derfor i selve hastighetsloven til reaksjonen. En katalysator senker aktiveringsenergien til en reaksjon, og dermed trengs mindre energi for å nå fram til ønsket produkt. Bruk av katalysator minker også mengden biprodukter fordi katalysatorer ofte har høy reaktivitet og selektivitet. Disse fordelene har spesielt mye å si på en industriell skala der store mengder kjemikalier blir brukt og produsert.

Figur 1.5 viser reaksjonsforløpet for en katalysert reaksjon versus en ukatalysert reaksjon. En reaksjon er katalysert dersom overgangstilstanden blir stabilisert mer enn grunntilstanden. Katalysatoren må derfor bindes sterkere til overgangstilstanden sammenliknet med grunntilstanden. Hvis katalysatoren bindes sterkere til substratet

enn overgangstilstanden vil substratet bli veldig stabilt og aktiveringsenergien for å nå overgangstilstanden vil være høyere for den katalyserte reaksjonen sammenliknet med den ukatalyserte reaksjonen.<sup>[56-57]</sup> Katalyse kan skje på to ulike måter. Katalysatoren bindes sterkere til overgangstilstanden sammenliknet med substratet, noe som er typisk for syre-base- og enzymkatalyserte reaksjoner, eller katalysatoren endrer mekanismen for reaksjonen totalt. En helt ny reaksjonsvei er vanlig for reaksjoner katalysert av metallorganiske forbindelser. Reaksjonen skjer da typisk over flere steg der den samlede aktiveringsenergien fra hvert av de individuelle stegene er lavere enn aktiveringsenergien til den ukatalyserte reaksjonen.<sup>[21]</sup>



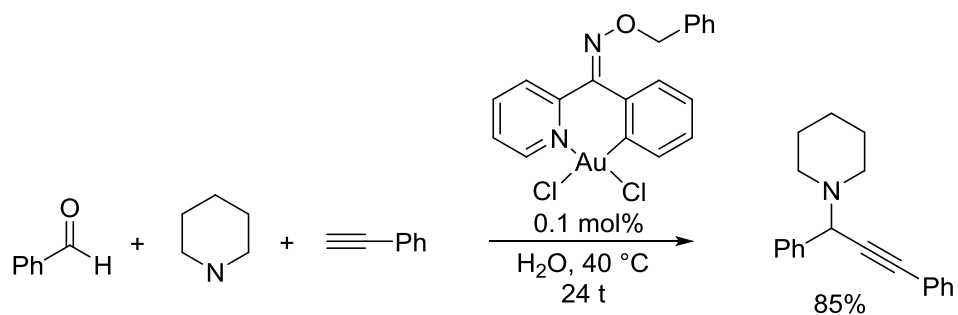
**Figur 1.5: Reaksjonskoordinat som viser reaksjonsforløp for en ukatalysert reaksjon versus en katalysert reaksjon. Overgangstilstanden blir stabilisert mer enn grunntilstanden. Aktiveringsenergien til reaksjonen vises langs y-aksen og reaksjonsforløpet langs x-aksen.**

Katalysatorer klassifiseres som heterogene eller homogene katalysatorer. En heterogen katalysator løses ikke opp i reaksjonsblandingen og katalysen skjer dermed i en annen fase, typisk på overflaten til katalysatoren. En homogen katalysator løses opp i

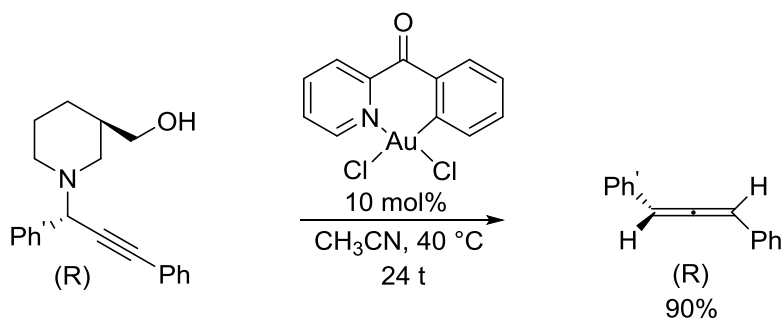
reaksjonsblandingen. Syrer, baser, enzymer og de fleste metallorganiske forbindelser er gjerne homogene katalysatorer og følgelig er også de syklometallerte gullkompleksene potensielle homogene katalysatorer. For reaksjoner katalysert av metallorganiske forbindelser kan det være vanskelig å bestemme om katalysen er homogen eller heterogen.<sup>[21]</sup> For eksempel kan reaksjoner tilsatt syklometallerte Au(III)-komplekser bli homogent katalysert av det løste komplekset, eller av uløselige gullnanopartikler som dannes ved eventuell dekomponering av Au(III)kompleksene. For å kunne konkludere med at det er snakk om homogen katalyse må det derfor utføres kontrolleksperimenter. Homogene systemer har til fordel at NMR kan benyttes til å identifisere produkter i tillegg til å følge reaksjonskinetikken. Ulempen med homogene katalysatorer er at de kan være vanskelige å separere fra produktblandingen.<sup>[57]</sup>

### 1.5.2 Syklometallerte Au(III) katalysatorer

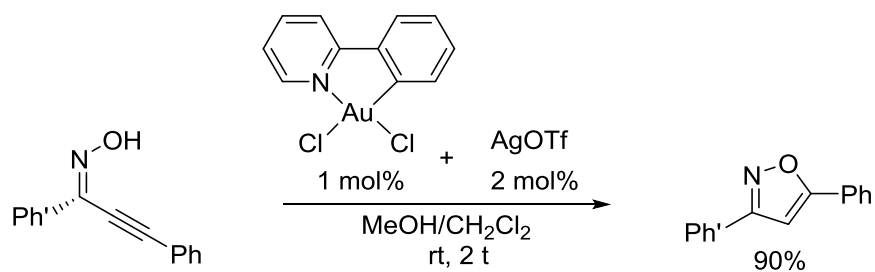
Siden tidlig på 2000-tallet og fram til i dag har antallet publiserte artikler som omhandler gullkatalyse vokst kraftig.<sup>[1-2]</sup> Fordelen med bruk av gull som katalysator er høy reaktivitet og selektivitet, høy toleranse for funksjonelle grupper, samt god stabilitet mot vann og luft.<sup>[2, 58]</sup> Au(I)-komplekser har vært mest brukt som katalysator innen homogen katalyse, men bruk av Au(III)-forbindelser blir stadig mer populært.<sup>[3]</sup> I de fleste tilfellene der Au(III) blir brukt som katalysator er det ofte enkle gullforbindelser som  $\text{AuCl}_3$ ,  $\text{AuBr}_3$ ,  $\text{NaAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  som blir benyttet. Flere sammenfatningsartikler om gullkatalyserte organiske transformasjoner har blitt publisert,<sup>[1-3, 6-7, 59]</sup> men få av dem omhandler syklometallerte Au(III)-komplekser. Syklometallerte Au(III)-komplekser som katalysatorer er lite utforsket, men lovende aktivitet hos disse kompleksene har blitt vist.<sup>[3]</sup> I en artikkel fra 2013 har ulike syklometallerte Au(III)-komplekser blitt testet med henblikk på syntese av kirale allener, isokasoler, og propargyliske aminer.<sup>[58]</sup> Noen av de beste testresultatene kan sees Skjema 1.7-1.9. Alle reaksjonene ble utført i luft.



Skjema 1.7: Syntese av et propargylisk amin i 85% isolert utbytte. Omdanningen var på 91% og ble beregnet fra mengde omsatt benzaldehyd.<sup>[58]</sup>



Skjema 1.8: Syntese av et kiralt allen. Omdanningen: 60%, ee: 92%.<sup>[58]</sup>

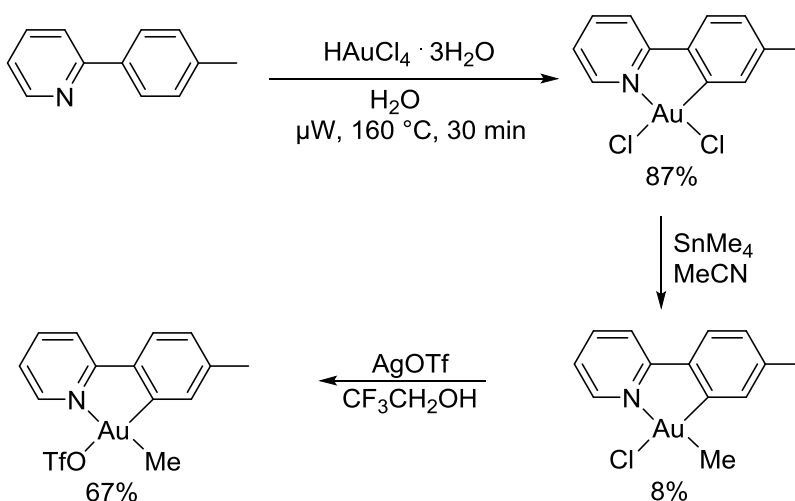


Skjema 1.9: Syntese av isoksazol.<sup>[58]</sup>



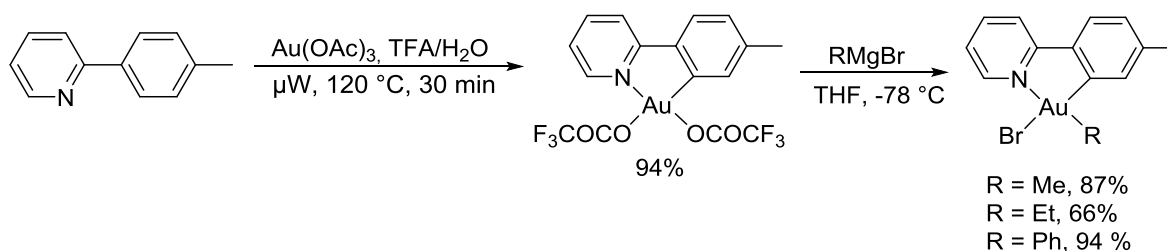
## 1.6 Tidligere arbeid i Tilsetgruppen på syklometallerte gullkomplekser

Shaws artikkel om mikrobølgeovnsyntese av syklometallerte Au(III)-komplekser la grunnlaget for Tilsetgruppens videre arbeid på syklometallerte gullkomplekser.<sup>[49]</sup> Venugopal og Shaw utforsket reaktiviteten til AuCl<sub>2</sub>(tpy) videre.<sup>[60]</sup> Ved forsøk på å monometylere gullkomplekset ble SnMe<sub>4</sub> benyttet som alkyleringsreagens (Skjema 1.10). Reaksjonen gav bare 8% utbytte, og mye metallisk gull (62%) ble dannet. SnMe<sub>4</sub> er et av de bedre metyleringsreagensene for gullforbindelser, men utbyttene er vanligvis dårlige.<sup>[61]</sup> Kloridet på det monometylerte gullkomplekset AuClMe(tpy) ble videre substituert med den labile liganden triflat etter reaksjon med AgOTf (OTf = <sup>-</sup>OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>) i 2,2,2-trifluoretanol (TFE). Krystallstrukturen til komplekset viste at triflatliganden var kovalent bundet til gull.<sup>[60]</sup> Kovalent bundet triflat blir sjeldent observert i metallorganisk kjemi, og bare én Au(III)-forbindelse med kovalent bundet triflat var tidligere rapportert i litteraturen.<sup>[60, 62]</sup> Bruk av TFE som løsemiddel var essensielt for syntesen av AuMe(OTf)(tpy). I andre løsemidler som CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> og MeCN kunne ikke komplekset isoleres som en ren forbindelse.<sup>[60]</sup>



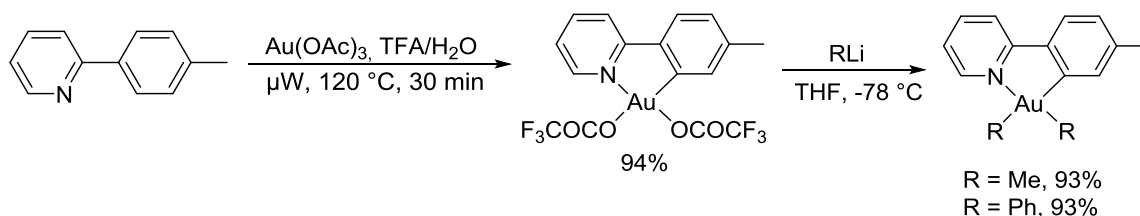
Skjema 1.10: Synteseskjema for syntese av AuMe(OTf)(tpy).<sup>[49, 60]</sup>

Langseth *et al.* publiserte i 2012 en ny og bedre synteserute for alkylerte Au(III)-komplekser (Skjema 1.11).<sup>[4]</sup> Au(OAc)<sub>3</sub>, istedenfor HAuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O, ble benyttet som startmateriale i mikrobølgeovnsyntesen, og ble utført med trifluoreddiksyre (TFA) som løsningsmiddel. Under mikrobølgeovnsyntesen ble acetatligandene byttet ut med de mer labile trifluoracetatligandene fra løsningsmiddelet.<sup>[63]</sup> Ved å reagere Au(OCOCF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(tpy) (**6**) med ulike Grignardreagenser ble de monoalkylerte Au(III)-kompleksene tilgjengelig i mye høyere utbytter enn tidligere rapportert, og bruk av giftig SnMe<sub>4</sub> ble unngått. For å unngå sidereaksjoner var det nødvendig å tilsette Grignard reagensene ved -78 °C.<sup>[4]</sup> Reaksjonsblandingen ble deretter rørt i romtemperatur for at reaksjonen skulle skje.



**Skjema 1.11: Forbedret synteserute for det alkylerte gullkomplekset.**<sup>[4]</sup>

Dersom reaksjonen i Skjema 1.11 ble utført med litiumreagenser ble de dialkylerte Au(III)-kompleksene syntetisert istedenfor de monoalkylerte Au(III)-kompleksene.<sup>[4]</sup> Skjema 1.12 viser synteseruten for de dialkylerte Au(III)-kompleksene.



**Skjema 1.12: Syntese av dialkylerte gullkomplekser.**<sup>[4]</sup>

## Kapittel 2: Syntese av monoalkylerte Au(III)-komplekser

### 2.1 Bakgrunn

De monoalkylerte Au(III)-kompleksene er gode utgangspunkt for videre syntese av nye syklometallerte Au(III)-komplekser. Ulike sølvsalter kan benyttes for å fjerne halidet på de monometylerte kompleksene, og dermed danne et åpent koordinasjonssete slik at andre ligander kan koordineres eller bindes til metallet. I dette kapittelet vil mikrobølgeovnsyntesen av  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$  (**6**) samt syntesene av de monoalkylerte Au(III)-kompleksene  $\text{AuBrMe}(\text{tpy})$  (**7**) og  $\text{AuBrPh}(\text{tpy})$  (**8**) bli beskrevet og diskutert. Alle de tre forbindelsene har tidligere blitt rapportert i litteraturen av Tilsetgruppen.<sup>[4]</sup> De tre kompleksene ble fremstilt fra samme synteserute som de rapporterte.

#### 2.1.1 Mikrobølgeovnsyntese

De første rapportene om bruk av mikrobølgeovn i organisk syntese kom i 1986.<sup>[64-65]</sup> De første mikrobølgeovnsyntesene ble gjort i lukkede beholdere med vanlige konvensjonelle husholdningsmikrobølgeovner. Bruk av de vanlige mikrobølgeovnene kunne føre til voldsomme eksplosjoner på grunn av ukontrollert oppvarming av de organiske løsningsmidlene i de lukkede beholderne.<sup>[66]</sup> Etter innføringen av forskningsbaserte mikrobølgeovner på 1990-tallet ble det tryggere å gjøre mikrobølgeovnsynteser da faren for eksplosjon ble redusert betraktelig grunnet innebygd trykk- og temperaturkontroll.<sup>[67]</sup> De konvensjonelle mikrobølgeovnene gav maksimal effekt i løpet av hele syntesen og reproduserbarheten ble dermed dårlig grunnet «hot spots» i løsningen.<sup>[67]</sup> De nye, forskningsbaserte mikrobølgeovnene justerer effekten ut ifra temperaturen til løsningen og reproduserbarheten blir dermed bedre.

Mikrobølger er elektromagnetisk stråling med frekvensområde fra 0.3-300 GHz. Mikrobølger har høyere frekvens enn radiobølger, men lavere frekvens enn infrarød

stråling. Mikrobølgeovner opererer med en frekvens på 2.45 GHz for å unngå interferens med radiobølger. Energien til mikrobølgene (0,037 kcal/mol) er ikke høy nok til å bryte kjemiske bindinger (80-120 kcal/mol), og mikrobølgene bidrar derfor kun til effektiv oppvarming av reaksjonsblandingen.<sup>[68-69]</sup> Bruk av mikrobølgeovn gir i mange tilfeller bedre utbytter, kortere reaksjonstid samt høyere selektivitet sammenliknet med termiske reaksjoner.<sup>[66]</sup> Den økte selektiviteten gir færre biprodukter og graden av opprensning som trengs for å få det rene produktet er dermed minimal. I tillegg har mange av løsningsmidlene som benyttes i mikrobølgeovnsynteser lav giftighet og brennbarhet. Dette gjør at mikrobølgeovnsynteser ofte blir sett på som «grønne» synteser.<sup>[67]</sup> Ved bruk av vann som løsemiddel kan produktet fra mikrobølgeovnsyntesen ofte felles ut ved nedkjøling av reaksjonsblandingen. Dette er fordi vann oppfører seg som et organisk løsningsmiddel under mikrobølgeovnsyntesen. Vannet går fra å være en veldig polar væske til nesten å være upolar når trykket og temperaturen øker.<sup>[69]</sup> Reagensene løser seg dermed i vannet når trykket og temperaturen øker, og ved nedkjøling av reaksjonsblandingen gjenvinner vannet sin polare karakter noe som gjør at produktet feller ut av løsningen. Dermed trengs kun en enkel opparbeiding med filtrering og vasking for å få det rene, isolerte produktet.<sup>[67]</sup>

Løsningsmidlene som benyttes i mikrobølgeovnsynteser kan kategoriseres som høy-, medium- og lavabsorberende løsningsmidler.<sup>[69]</sup> Høyabsorberende løsningsmidler overfører mikrobølgeenergien til termisk varme mer effektivt enn det lavabsorberende løsningsmidler gjør. Temperaturen stiger derfor raskere for løsninger som er høyabsorberende sammenliknet med løsningsmidler som er lavabsorberende. Eksempler på høyabsorberende løsningsmidler er etanol og metanol. Vann og acetonitril er eksempler på mediumabsorberende løsningsmidler mens THF og heksan er lavabsorberende.<sup>[69]</sup> Det er derfor ikke polariteten til løsningsmiddelet som bestemmer hvor absorberende et løsningsmiddel er, men det dielektriske tapet. Det dielektriske tapet er mengden mikrobølgeenergi som overføres til prøven som varme, og dette avgjør om et løsningsmiddel er høy-, medium- eller lavabsorberende.<sup>[69]</sup>

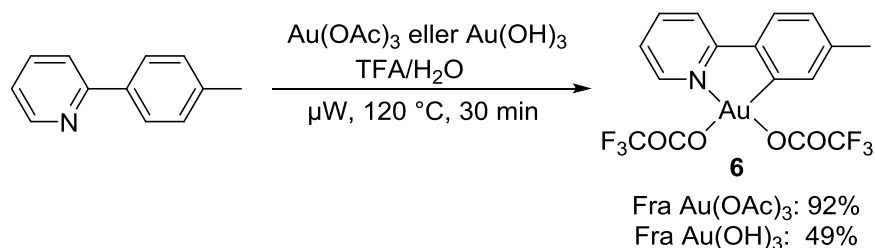
Mikrobølgeovnsynteser kan gjøres både med og uten løsningsmidler. Dersom syntesen skal gjøres uten løsningsmiddel må reagensene være polare slik at de kan absorbere mikrobølgeenergien og øke temperaturen til reaksjonen. Ved å bytte reaksjonsoppsett fra termisk oppvarming til mikrobølgeoppvarming må reaksjonsoppsettet ofte endres fullstendig. Passende løsningsmidler må velges og reaksjonstiden må optimaliseres. Dersom reaksjonstiden er for kort blir utbyttene dårligere mens for lang reaksjonstid kan gi dekomponering av produktene. Siden oppvarmingen er så effektiv ved bruk av mikrobølgeovn er korte tidsperioder ofte nok for å oppnå fullstendig omsetning fra reaktanter til produkt.

Mikrobølgeovnsyntese har hatt en enorm påvirkning de senere årene innen syntetisk organisk kjemi, og flere ulike typer transformasjoner har blitt vist.<sup>[68, 70-71]</sup> Bruk av mikrobølgeovn ved syntese av metallorganiske komplekser er i midlertidig relativt lite utforsket.<sup>[72]</sup>

## 2.2 Resultater og diskusjon

### 2.2.1 Syntese av $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$ (**6**)

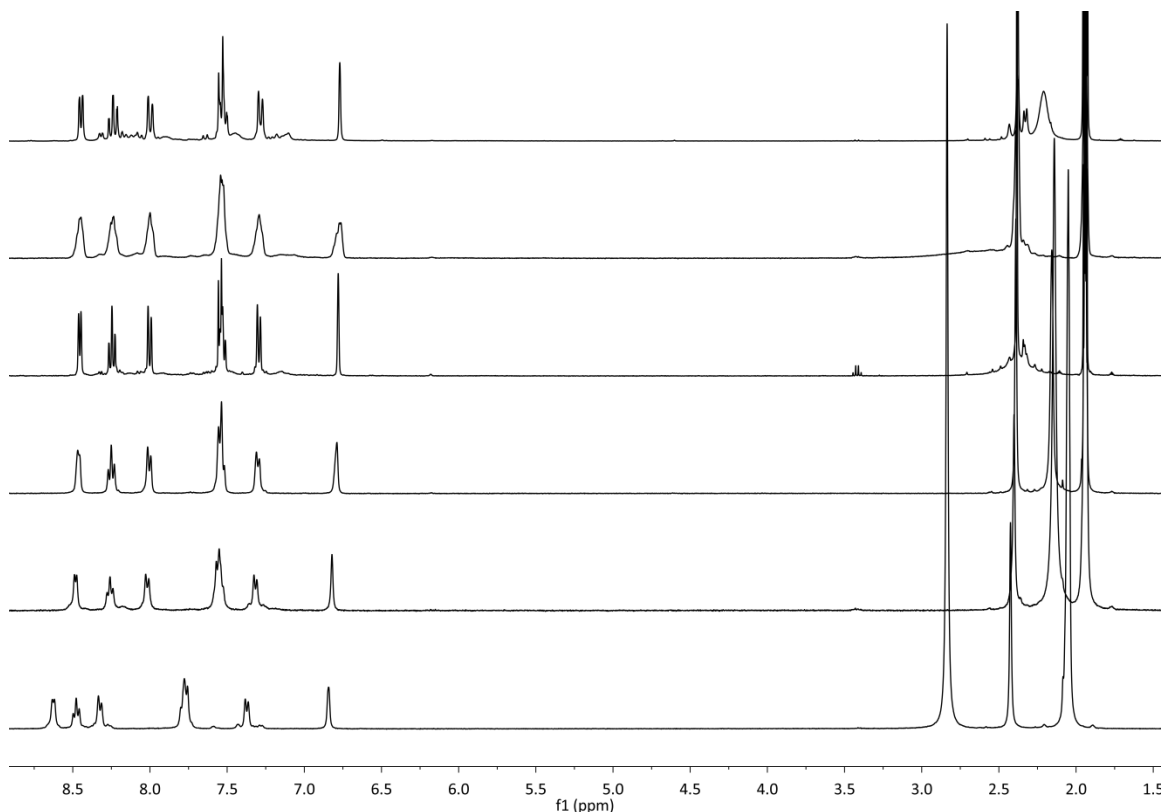
$\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$  (**6**) kan fremstilles ved hjelp av mikrobølgeovnsyntese der  $\text{Au}(\text{OAc})_3$  eller  $\text{Au}(\text{OH})_3$  blir brukt som startmaterialer (Skjema 2.1). Syntesen av  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$  (**6**) der  $\text{Au}(\text{OAc})_3$  blir benyttet som startmateriale har tidligere blitt publisert av Langseth *et al.*<sup>[4]</sup> Reaksjonen gir gode utbytter (94% rapportert utbytte<sup>[4]</sup>) og er et utmerket utgangspunkt for videre syntese av de monoalkylerte Au(III)-kompleksene.  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$  (**6**) kan også fremstilles fra  $\text{Au}(\text{OH})_3$ .<sup>[63, 73]</sup> Syntesen med  $\text{Au}(\text{OH})_3$  som startmateriale gir noe lavere utbytte (72% rapportert utbytte<sup>[63]</sup>), men  $\text{Au}(\text{OH})_3$  er til gjengjeld et mye billigere startmateriale sammenliknet med  $\text{Au}(\text{OAc})_3$ .



**Skjema 2.1: Synteserute for  $\text{Au(OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$  (**6**) fra  $\text{Au(OAc)}_3$  og  $\text{Au(OH)}_3$ .**

$\text{Au(OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$  (**6**) ble syntetisert på samme måte uavhengig om  $\text{Au(OAc)}_3$  eller  $\text{Au(OH)}_3$  ble brukt som startmateriale (Skjema 2.1).  $\text{Au(OAc)}_3$  eller  $\text{Au(OH)}_3$  ble varmet ved 120 °C i 30 min sammen med tpy i en 1:1 blanding av TFA og  $\text{H}_2\text{O}$ . Etter endt reaksjonstid ble løsningen kjølt ned til ca 60 °C før reaksjonsbeholderene ble tatt ut av mikrobølgeovnen. Produktet var en gul løsning som inneholdt mørkebrune partikler av ureagert Au-forløper. Når  $\text{Au(OAc)}_3$  ble brukt som startmateriale sank det ureagerte materialet til bunnen av reaksjonsbeholderen og løsningen kunne dekanteres av. Med  $\text{Au(OH)}_3$  som startmateriale måtte løsningen filtreres da det ureagerte materialet ikke sank til bunnen av reaksjonsbeholderen.<sup>[63]</sup> Produktet **6** ble deretter felt ut av løsning ved å tilsette  $\text{H}_2\text{O}$ .

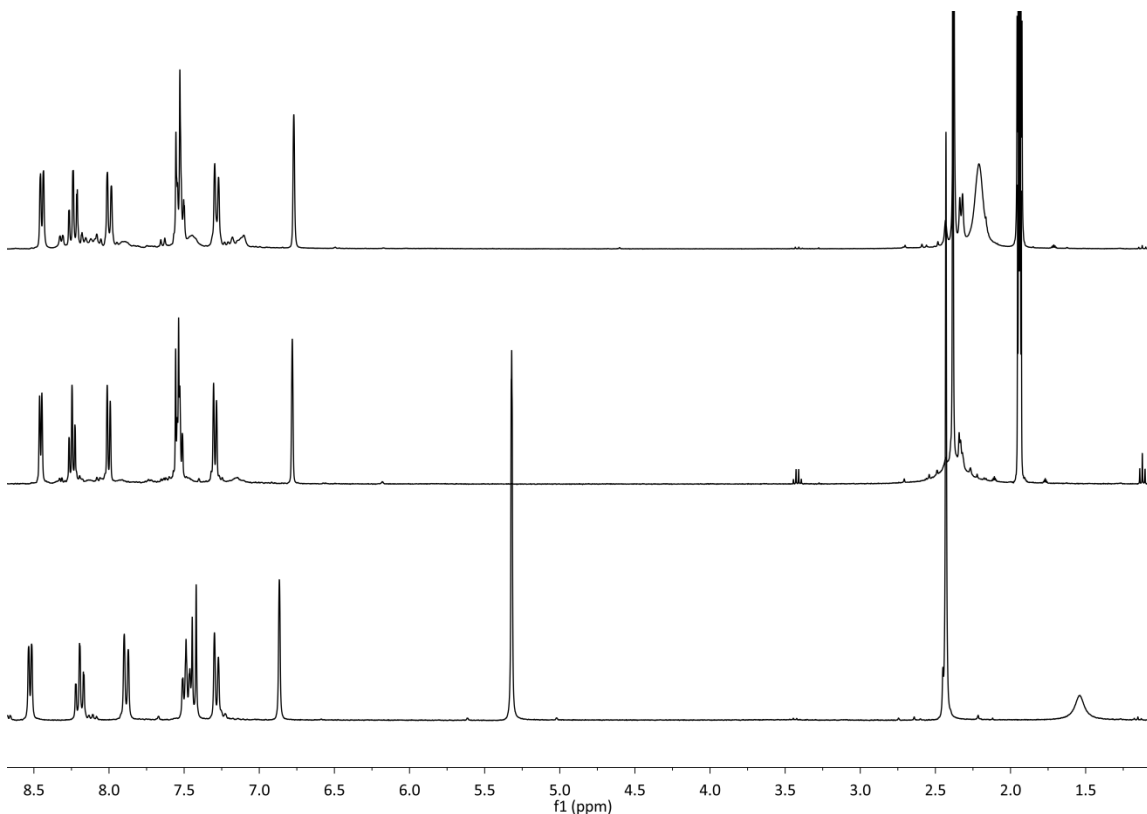
Gjentatte synteser av  $\text{Au(OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$  (**6**) fra  $\text{Au(OH)}_3$  viste seg senere å gi variabel kvalitet på produktet både når det gjaldt utbytte, og visuelt utseende, og i henhold til  $^1\text{H-NMR}$ -spekteret.  $\text{Au(OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$  (**6**) varierte mellom å være lyst gult til et mørkt gult pulver, og ved et tilfelle ble et brungrønt pulver observert. Utbyttet varierte mellom 43-71%, med 55% utbytte som gjennomsnitt. Når produktet var et lysegult pulver var utbyttet høyere enn om fargen på produktet var mørkegult. NMR-spekteret var også renere for det lysegule pulveret enn for det mørkegule pulveret. Figur 2.1 viser de stablede spekterene av  $\text{Au(OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$  (**6**) syntetisert fra  $\text{Au(OH)}_3$ . Alle spektrere inneholder det ønskede produktet **6** (se Kapittel 7 Eksperimentelt for skiftverdier), men mengden urenheter varierer mellom alle de seks spektrere.



**Figur 2.1:** Stabilede  $^1\text{H}$ -NMR-spektre av  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$  (**6**) fra  $\text{Au}(\text{OH})_3$ . Alle spekterene er tatt opp i  $\text{MeCN-}d_3$ , bortsett fra det nederste spekteret som er tatt opp i  $\text{acetone-}d_6$ .

Det ble undersøkt om mikrobølgeovnen var årsaken til den varierende kvaliteten på produktet. Syntesen ble utført i en annen mikrobølgeovn, men den samme varierende kvaliteten på produktet ble observert. Som et kontrolleksperiment ble produktet syntetisert fra  $\text{Au}(\text{OAc})_3$  i begge mikrobølgeovnene noe som gav rene produkter, og det ble derfor klart at  $\text{Au}(\text{OH})_3$  var årsaken til den varierende kvaliteten på  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$  (**6**). Ut i fra spekterene i Figur 2.1 kan det være vanskelig å bedømme renheten til produktet og hva dette har å si for videre bruk. Det skulle vise seg at bruk av  $\text{Au}(\text{OH})_3$  som startmateriale for fremstilling av  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$  (**6**) hadde en ugunstig effekt på den videre syntesen av de monoalkylerte  $\text{Au}(\text{III})$ -forbindelsene (se Avsnitt 2.2.2 samt 2.2.3). Det ble derfor valgt å undersøke  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$  (**6**) syntetisert fra  $\text{Au}(\text{OH})_3$  og  $\text{Au}(\text{OAc})_3$  nærmere. Figur 2.2 viser det stabilede  $^1\text{H}$ -NMR-spekteret av tre forskjellige partier av forbindelse **6** syntetisert fra  $\text{Au}(\text{OH})_3$  og  $\text{Au}(\text{OAc})_3$ . Den øverste grafen er  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$  (**6**) syntetisert fra  $\text{Au}(\text{OH})_3$ , og ser ikke ren ut i NMR. Den midterste

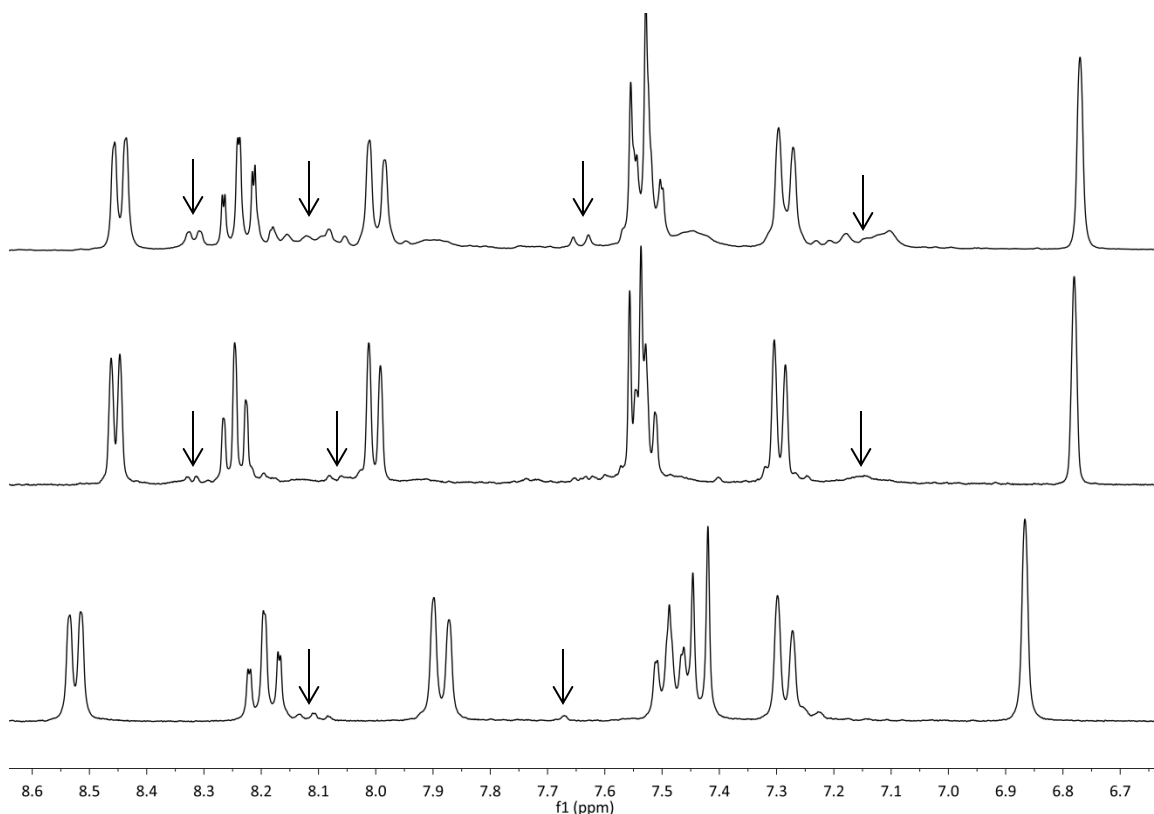
grafen er  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$  (**6**) syntetisert fra  $\text{Au}(\text{OH})_3$ , og ser tilsynelatende ren ut i NMR. Den nederste grafen er  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$  (**6**) syntetisert fra  $\text{Au}(\text{OAc})_3$ , og ser ren ut i NMR.



**Figur 2.2:**  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$  (**6**) syntetisert fra  $\text{Au}(\text{OAc})_3$  (nederst) og  $\text{Au}(\text{OH})_3$  (midten og øverst). Det nederste spekteret er tatt opp i  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  mens de to øverste spektrene er tatt opp i  $\text{MeCN-}d_3$ .

Figur 2.3 viser utsnittet av aromatområdet for Figur 2.2. For den øverste grafen kan det tydelig observeres en større grad av urenheter sammenliknet med det midterste og nederste spekteret. Urenhetene er markert med piler. Da problemene i de videre syntesene av monoalkylerte  $\text{Au}(\text{III})$ -kompleksene virket å oppstå til dels uavhengig av om NMR-spekteret av  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$  (**6**) så rent ut eller ikke, ble det besluttet å undersøke produktene fra mikrobølgeovnsyntesen ved hjelp av pulverrøntgendiffraksjon med det formålet å avdekke eventuelle urenheter som er usynlige i NMR (for eksempel salter) og kanskje klare å identifisere noen av urenhetene.

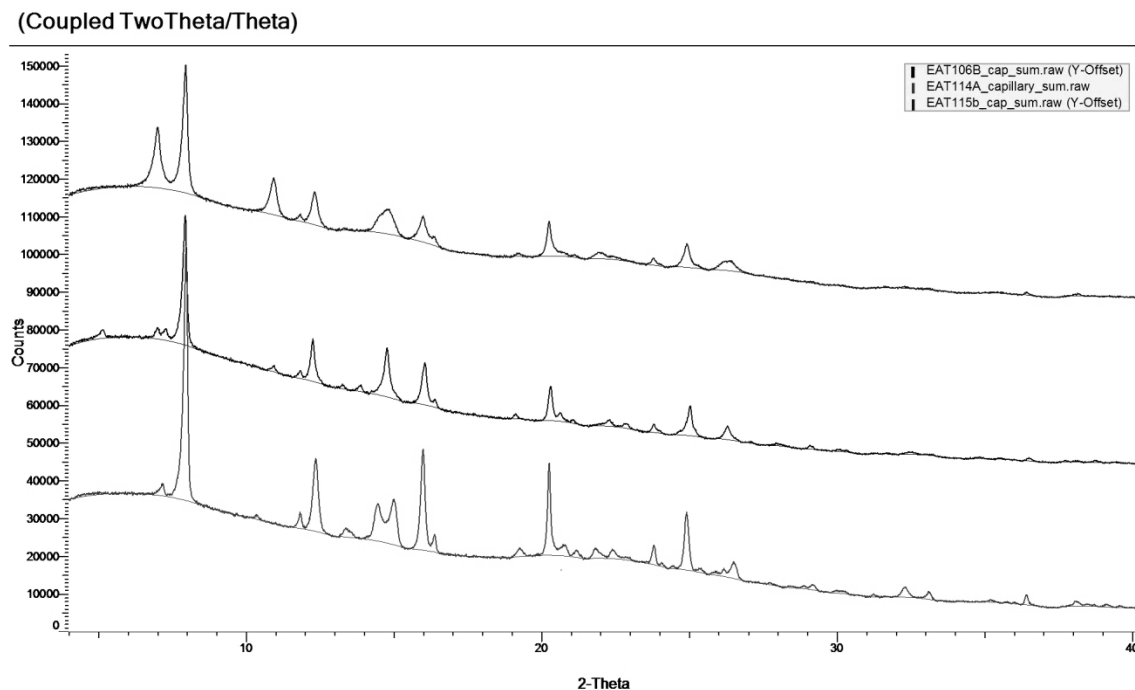




**Figur 2.3: :  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$  (6) syntetisert fra  $\text{Au}(\text{OAc})_3$  (nederst) og  $\text{Au}(\text{OH})_3$  (midten og øverst), utsnitt av aromatområdet. Det nederste spekteret er tatt opp i  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  mens de to øverste spektrene er tatt opp i  $\text{MeCN-}d_3$ . Urenhetene er markert med piler.**

All raffinering, tolkning og strukturløsning av pulverdiffraktogrammene ble utført av senioringeniør David Wragg (se Appendiks for detaljer). Målingene ble først gjort på en glassplate. Disse målingene gav i midlertidig liten informasjon på grunn av foretrukket orientering hos krystallene. Når en flat prøveholder av glass benyttes og krystallene er nål- eller plateformet er det vanskelig å fordele prøven på en måte som gjør at alle krystallplanene blir tilfeldig distribuert i rommet. Pulveret blir fordelt lagvis på prøveholderen og den foretrukke orienteringen til krystallene gjør at diffraksjonsmønsteret viser orienteringen til krystallene. Mye informasjon, spesielt informasjon om hva som er i pulverlagene eller hva som er mellom lagene, går dermed tapt. Målingene ble derfor gjort på nytt i kapillærrør for å unngå den foretrukke orienteringen. I et kapillærrør er pulveret mer tilfeldig pakket, og i tillegg roteres

kapillærrøret under opptak slik at effektene fra en eventuell foretrukket orientering blir minimal. Figur 2.4 viser de tre diffraktogrammene fra målinger på kapillærrør.



**Figur 2.4:** Pulverrøntgendiffraktogram av  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$  (**6**) fra  $\text{Au}(\text{OAc})_3$  (nederst) og  $\text{Au}(\text{OH})_3$  (midten og øverst). Diffraksjonstopper fra 0-40° i 2θ er vist da ingen topper over 40° ble registrert.

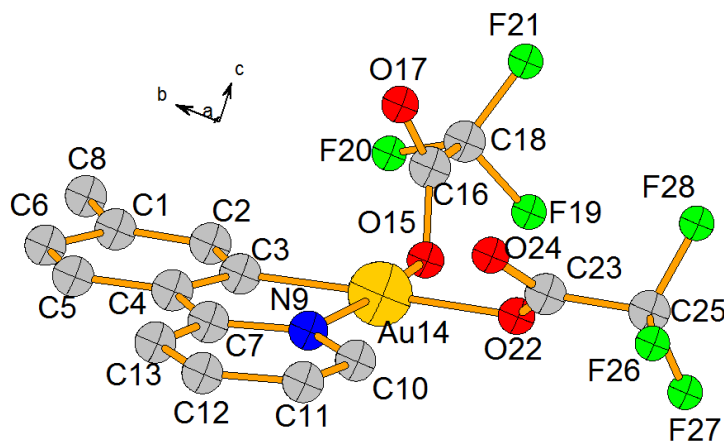
Ut ifra pulverrøntgendiffraktogrammene kan man se forskjell på krystalliniteten hos de tre forbindelsene. Skarpe, intense topper er en god indikasjon på et krystallinsk materiale. Den nederste grafen, som er  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$  (**6**) fra  $\text{Au}(\text{OAc})_3$ , har høyere grad av krystallinitet enn de to andre forbindelsene. Den nederste grafen viser diffraksjonstopper mellom 30-40° noe som også er en god indikasjon på krystallinitet. Av de to produktene fra  $\text{Au}(\text{OH})_3$ , er det midterste diffraktogrammet mer krystallinsk enn det øverste diffraktogrammet. Dette er i overenstemmelse med  $^1\text{H}$ -NMR-spekteret da den midterste grafen så renere ut i NMR. Den prøven som så renest ut i NMR var altså den mest krystallinske. Det skal merkes at krystallinitet ikke er noe mål på renhet da det kan være andre krystallinske faser i prøven. Det kan observeres små mengder av  $\text{Au}(\text{s})$  i alle de tre diffraktogrammene i Figur 2.4. Startmaterialene  $\text{Au}(\text{OH})_3$  og  $\text{Au}(\text{OAc})_3$  ble også undersøkt ved hjelp av pulverdiffraksjon, og det viste seg at startmaterialene inneholdt

Au(s) i en større grad sammenliknet med diffraktogrammene i Figur 2.4. Det var i midlertidig vanskelig å si hvilket av Au-kompleksene  $\text{Au}(\text{OH})_3$  og  $\text{Au}(\text{OAc})_3$  som inneholdt mest Au(s).

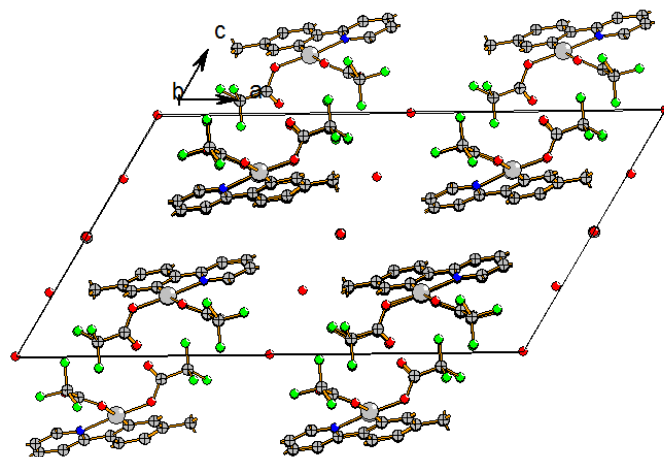
Ut ifra de tre diffraktogrammene inneholder alle tre forbindelsene to krystallinske faser. Hovedfasen har ulik grad av krystallinitet hos de tre prøvene. Hva den andre fasen inneholder, og hva som er årsaken til den ulike graden av krystallinitet hos de tre forbindelsene er uklart. Pulverdiffraktogrammene bekreftet i midlertidig at det er en forskjell på produktet når det blir syntetisert fra  $\text{Au}(\text{OAc})_3$  og  $\text{Au}(\text{OH})_3$ . Hvorfor  $\text{Au}(\text{OH})_3$  gir så varierende kvalitet på produktene i form av renhet og utbytte er ikke kjent.

Ut ifra hovedfasen til  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$  (**6**) fra  $\text{Au}(\text{OAc})_3$  ble det forsøkt å gjøre en strukturløsning basert på diffraktogrammet (nederste graf i figur 2.4). Hovedtoppene ble brukt for å finne en enhetscelle som passet bra med de observerte toppene i diffraktogrammet. Enhetscellen ble deretter brukt til å løse strukturen med utgangspunkt i Langseths tidligere publiserte krystallstruktur av det ønskede synteseproduktet.<sup>[4]</sup> Strukturen til molekylet ble optimalisert og etter optimaliseringen hadde  $\text{CF}_3$ -gruppene i trifluoracetatligandene rotert til posisjoner over og under planet til tpy-liganden. Denne posisjoneringen av tpy-ligandene var motsatt av det som ble publisert av Langseth, der begge  $\text{CF}_3$ -gruppene sitter på samme side av planet.<sup>[4]</sup> I strukturmodellen der  $\text{CF}_3$ -gruppene ligger på hver sin side av planet ble det registrert uvanlig mye tomrom mellom kompleksene i krystallpakkingen. Strukturen ble optimalisert med hensyn på tomrommet i krystallpakkingen, løsningsmiddelatomer (oksygen fra  $\text{H}_2\text{O}$ ) ble addert til modellen, og modellen ble raffinert på nytt. Raffineringen gav god overenstemmelse med kalkulerte data, og den optimaliserte strukturen viste at  $\text{CF}_3$ -gruppene hadde returnert til å være på samme side av planet i forhold til tpy-liganden. Dette indikerer at en krystallstruktur der begge  $\text{CF}_3$ -gruppene ligger på samme side av planet blir stabilisert av krystallpakkingen. Enhetscellen som ble kalkulert ut ifra pulverdiffraktogrammet hadde dårlig overenstemmelse med den

publiserte enhetscellen. ( $a = 25.86 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.94 \text{ \AA}$ ,  $c = 14.29 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 58.89^\circ$  fra pulverdiffraktogrammet versus  $a = 8.23 \text{ \AA}$ ,  $b = 21.75 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.40$ ,  $\beta = 100.9^\circ$  for den publiserte<sup>[4]</sup>) Dette indikerer at pulveret er polymorft og at prøven derfor inneholder mer enn en type krystallstruktur, trolig med ulike typer/mengder løsningsmiddel i rommet mellom kompleksene i pakkingen. Figur 2.5 og 2.6 viser krystallstrukturen til  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$  (**6**) kalkulert ut ifra hovedfasen til pulverdiffraktogrammet.

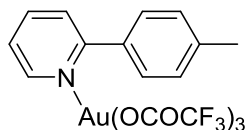


Figur 2.5: Struktur av  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$  (**6**) kalkulert ut ifra pulverdiffraktogram.



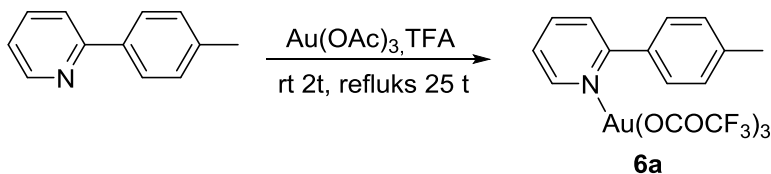
Figur 2.6: Krystallpakkingen til  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$  (**6**) kalkulert ut ifra pulverdiffraktogrammet. I krystallpakkingen ligger  $\text{CF}_3$ -gruppene på samme side av planet i forhold til tpy-liganden.

Det var ønskelig å forsøke å finne ut hva slags biprodukt som ble dannet under mikrobølgeovnsyntesen. En av hypotesene var at den protonerte versjonen av  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$  (**6**),  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_3(\text{tpyH})$  (**6a**), ble dannet (Figur 2.7).



Figur 2.7:  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_3(\text{tpyH})$  (**6a**).

Dersom en uren prøve av  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$  (**6**) blir tilsatt en liten mengde av kompleks **6a**, og kompleks **6a** er biproduktet, vil toppene fra biproduktet vokse i  $^1\text{H}$ -NMR-spekteret. Kompleks **6a** ble forsøkt syntetisert etter inspirasjon fra Henderson *et al.* sitt kompleks  $\text{Au}(\text{Cl})_3(\text{tpyH})$  (se Kapittel 7 Eksperimentelt for detaljer).<sup>[46]</sup> Skjema 2.2 viser forsøket på syntesen av  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_3(\text{tpyH})$  (**6a**)



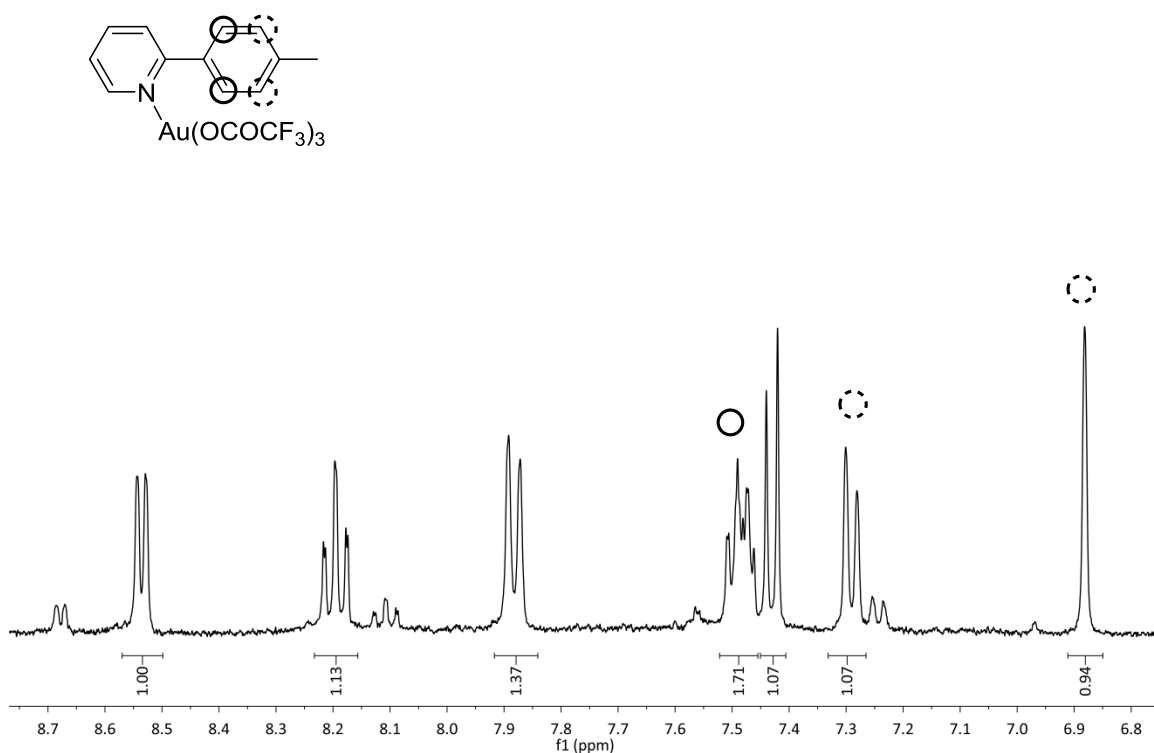
Skjema 2.2: Forsøk på syntese av  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_3(\text{tpyH})$  (**6a**).

Figur 2.8 viser  $^1\text{H}$ -NMR-spekteret til **6a**. Det er åtte aromatiske protoner i spekteret, noe som er konsistent med kompleks **6a**. Koblingsmønsteret stemte i midlertidig ikke da de fire protonene på arylringen kun burde gi opphav til to signaler i  $^1\text{H}$ -NMR-spekteret. De to signalene som er indikert av sirklene med de stiplede linjene burde bare vært ett signal istedenfor to, siden disse protonene er kjemisk ekvivalente i forbindelsen **6a**.

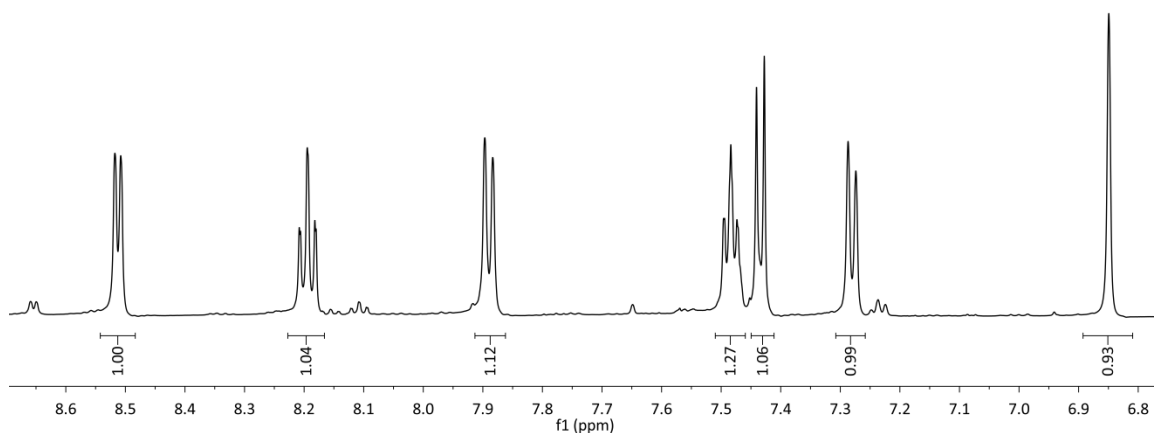
Det antatte produktet  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_3(\text{tpyH})$  (**6a**) ble tilsatt et NMR-rør med  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$  (**6**) løst i  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , og det viste seg at  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_3(\text{tpyH})$  (**6a**) i stedet var det syklometallerte produktet  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$  (**6**). Ved tilsetning av

$\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_3(\text{tpyH})$  (**6a**) til kompleks **6** vokste hovedtoppene i spekteret istedenfor toppene til biproduktet (Figur 2.9).

Det ble ikke gjort flere forsøk på å syntetisere **6a** da biproduktet som ble dannet ved syntese av  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$  (**6**) kunne unngås ved å bytte til  $\text{Au}(\text{OAc})_3$  som startmateriale i mikrobølgeovnsyntesen istedenfor  $\text{Au}(\text{OH})_3$ .



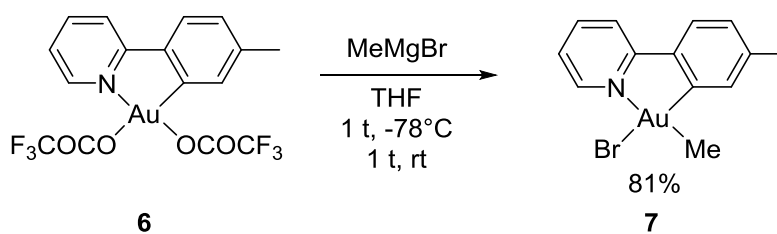
Figur 2.8:  $^1\text{H}$ -NMR-spekter av det antatte produktet  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_3(\text{tpyH})$  (**6a**) i  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ . Utsnitt av aromatområdet.



Figur 2.9:  $^1\text{H}$ -NMR-spekter av  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$  (**6**) i  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  tilsatt det antatte produktet  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_3(\text{tpyH})$  (**6a**). Utsnitt av aromatområdet.

### 2.2.2 Syntese av $\text{AuBrMe}(\text{tpy})$ (**7**)

Syntesen av  $\text{AuBrMe}(\text{tpy})$  (**7**) ble gjort i henhold til rapportert prosedyre (Skjema 2.3).<sup>[4]</sup>



Skjema 2.3: Syntese av  $\text{AuBrMe}(\text{tpy})$  (**7**).

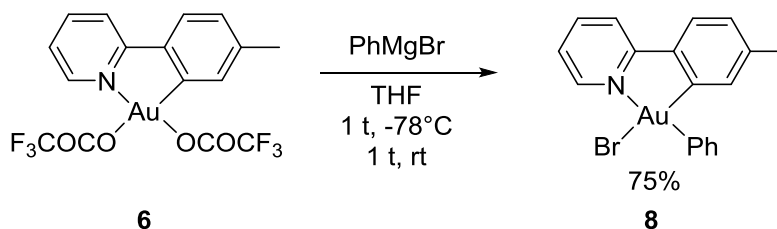
Produktet **7** ble syntetisert en rekke ganger med rent produkt som resultat. Syntesene ble gjort parallelt med syntesene av  $\text{AuBrPh}(\text{tpy})$  (**8**) og samme parti med startmateriale ble benyttet i begge syntesene. Da syntesen av  $\text{AuBrMe}(\text{tpy})$  (**7**) gav rent produkt mens

urene produkter ble oppnådd for AuBrPh(tpy) (**8**), ble det først antatt at det var syntesen av AuBrPh(tpy) (**8**) det var noe galt med.

Mye forsøk på syntese av AuBrPh(tpy) (**8**) (se avsnitt 2.2.3) førte ikke frem til rent produkt. Da syntesen av AuBrMe(tpy) (**7**) begynte å gi urene produkter ble det etter hvert klart at det ikke var syntesen det var noe galt med, men startmaterialet **6** (Skjema 2.3) som hadde noe å si for om det rene produktet **7** ble oppnådd eller ei. Startmaterialet **6** så i de fleste av tilfellene, ut i fra  $^1\text{H-NMR}$ , like rent ut om det var syntetisert fra  $\text{Au}(\text{OH})_3$  eller  $\text{Au}(\text{OAc})_3$  og det var derfor ikke selvsagt at **6** var årsaken til problemene. Etter grundig undersøkelse av forbindelse **6** fra mikrobølgeovnsyntesen (Avsnitt 2.2.1) ved hjelp av pulverdiffraktometri ble det konkludert med at det var bruk av  $\text{Au}(\text{OH})_3$  som startmateriale som gav problemer for den videre syntesen av AuBrMe(tpy) (**7**). Da forbindelse **6** ble syntetisert fra  $\text{Au}(\text{OAc})_3$  gav den videre syntesen av AuBrMe(tpy) (**7**) rene produkter med gode utbytter.

### 2.2.3 Syntese av AuBrPh(tpy) (**8**)

Syntesen av AuBrPh(tpy) (**8**) ble først gjort i henhold til rapportert prosedyre (Skjema 2.4).<sup>[4]</sup>

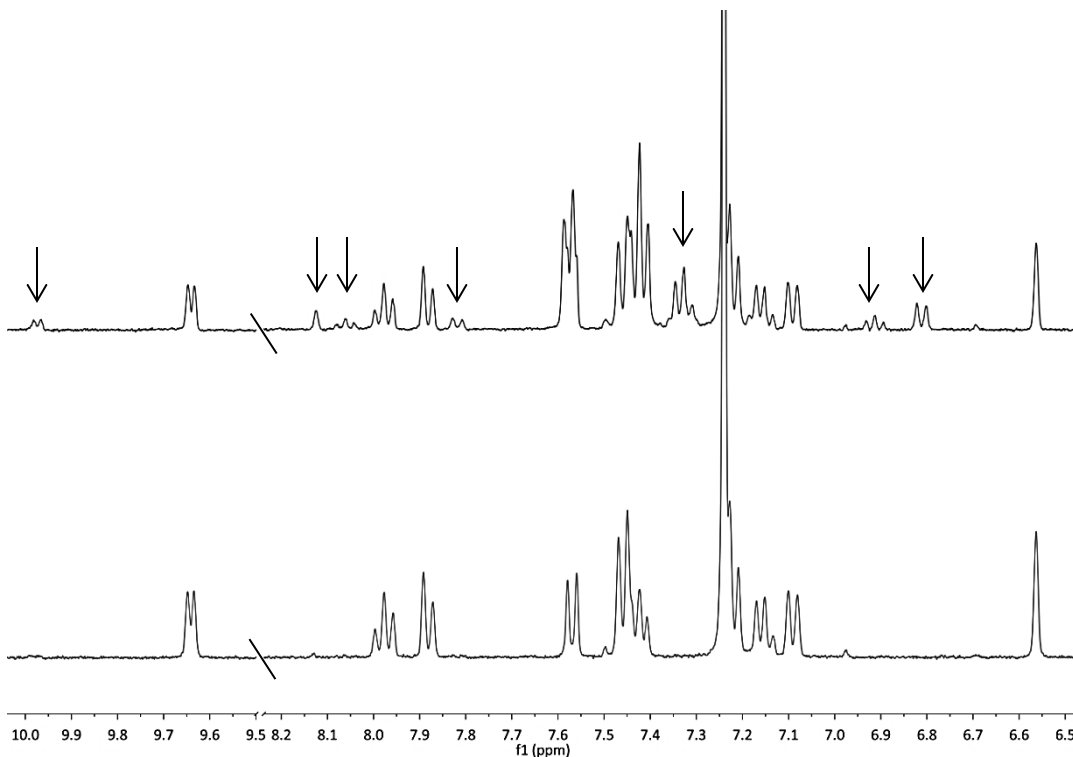


**Skjema 2.4: Syntese av AuBrPh(tpy) (**8**).**

Som nevnt i avsnitt 2.2.2 var det større vanskeligheter med å syntetisere AuBrPh(tpy) (**8**) enn AuBrMe(tpy) (**7**). Selv om de to produktene ble syntetisert fra samme parti startmateriale **6** var det ulik renhet på produktene **7** og **8**. Reaksjonen med MeMgBr gav rent, hvitt produkt i gode utbytter mens PhMgBr gav et gult fast stoff som ikke var rent i



henhold til  $^1\text{H}$ -NMR-spekteret. Figur 2.10 viser et rent spekter versus urent spekter av forbindelse **8**. Urenhetene er markert med piler



**Figur 2.10: Stablet  $^1\text{H}$ -NMR-spekter av ren AuBrPh(tpy) (**8**) versus uren AuBrPh(tpy) (**8**). Ren AuBrPh(tpy) (**8**) sees nederst, mens den urene AuBrPh(tpy) (**8**) sees øverst. Begge forbindelsene er løst i  $\text{CDCl}_3$ . Urenhetene er markert med piler. Spekteret er kuttet horisontalt for å øke lesbarheten.**

Ved syntese av AuBrPh(tpy) (**8**) ble det ofte observert en fargeendring under oppvarming til romtemperatur. Fargen på løsningen varierte fra mørk gul til grønn med svart bunnfall. Etter inndamping av THF varierte råproduktet mellom å være et fast stoff og en olje. En mørk, gul farge på løsningen etter endt reaksjonstid gav ofte en olje, mens en gul løsning ofte gav et fast stoff.

En oversikt over endringer i forhold til litteraturprosedyren er vist i tabell 2.1. Første gangen syntesen av AuBrPh(tpy) (**8**) ble utført ble det rene produktet **8** oppnådd (# 1). Produktet **8** ble også oppnådd etter omkrystallisering av produktet (# 3), men de videre syntesene gav bare urene produkter (# 4-15). Det ble forsøkt å øke antall ekvivalenter med  $\text{PhMgBr}$  (# 4) samt å være ekstra nøye med den inerte atmosfæren (# 12), men

dette hadde ingen påvirkning på renheten til produktet. Det ble forsøkt å endre på forholdene etter 1 t v/-78 °C da fargeendringen på forbindelsen syntes å skje ved oppvarming til romtemperatur. Tabell 2.1 (# 5-9) viser de ulike forsøkene der det ble gjort endringer i temperaturen. Det å korte ned på reaksjonstiden ved romtemperatur syntes ikke å ha noen særlig effekt. Det ble spekulert i om reaksjonen ikke tålte den brå oppvarmingen til romtemperatur, og reaksjonen ble derfor satt på et isbad (0 °C) etter 1 t v/-78 °C for å hindre den brå oppvarmingen. Dette syntes å ha en effekt hvis reaksjonstiden på isbadet var 1 t eller mindre. Løsningen hadde ikke det grønnskjæret som så ofte ble observert, men var gul etter endt reaksjonstid. Dessverre var produktet fortsatt en olje etter inndamping var THF, og produktet var ikke rent i henhold til  $^1\text{H}$ -NMR-spekteret.

Det ble spekulert i at en eventuell radikaldannelse ved tilsetning av Grignardreagenset kunne skape problemer for syntesen av det  $\text{AuBrPh(tpy)}$  (**8**). 1,3-Sykloheksadien ble derfor tilsatt (# 10 og 11 i Tabell 2.1) for å fange eventuelle radikaler.<sup>[74-75]</sup> Tilsetning av 1,3-Sykloheksadien gav ikke noe renere produkt i henhold til  $^1\text{H}$ -NMR-spekteret, og produktet var fortsatt en olje etter inndamping. Det ble og forsøkt å fjerne overskuddet av Grignardreagenset ved å tilsette absolutt etanol (# 13 og 14 i Tabell 2.1), men dette hadde heller ingen effekt på renheten og utseendet til produktet. Det ble og forsøkt å omkrystallisere  $\text{Au(OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$  (**6**) (# 15 i Tabell 2.1) før den ble benyttet i reaksjonen med Grignardreagenset, men heller ikke dette førte frem til det rene produktet.

**Tabell 2.1: Oversikt over synteseforsøk av forbindelse 8.**

#	Start-materiale i syntese av 6	Ekv. PhMgBr	Endring ifht. litteraturprosedyre	Utseende etter inndamping av THF	Rent produkt
1	Au(OAc) <sub>3</sub>	2.1	-	-	Ja
2	Au(OAc) <sub>3</sub>	2.1	-	Gult, fast stoff	Nei
3	Au(OAc) <sub>3</sub>	2.0	-	Lysegult, fast stoff	Ja, etter omkrystallisering
4	Au(OAc) <sub>3</sub>	2.3	Økt mengde PhMgBr	Gult, fast stoff	Nei
5	Au(OAc) <sub>3</sub>	2.0	Rørte 45 min ved rt	Gult, fast stoff	Nei
6	Au(OAc) <sub>3</sub>	2.1	Rørte 45 min ved rt	Mørkegrønn olje	Nei
7	Au(OAc) <sub>3</sub>	2.1	Rørte 2 t ved 0 °C	Mørkegrønn olje	Nei
8	Au(OAc) <sub>3</sub>	2.1	Rørte 1 t ved 0 °C	Gul olje	Nei
9	Au(OAc) <sub>3</sub>	2.1	Rørte 30 min ved 0 °C	Gul olje	Nei
10	Au(OAc) <sub>3</sub>	2.0	3 µL 1,3-sykloheksadien tilsatt	Gul olje	Nei
11	Au(OAc) <sub>3</sub>	2.0	6 µL 1,3-sykloheksadien tilsatt	Grå olje	Nei
12	Au(OH) <sub>3</sub>	2.1	1 t ved 0 °C. Gjennomstrømming av argon i 15 min.	Svart olje	Nei
13	Au(OH) <sub>3</sub>	2.1	5.4 µL etanol tilsatt, 50 min ved 0 °C	Mørkegrønn olje	Nei
14	Au(OH) <sub>3</sub>	1.8	50 µL etanol tilsatt, 1 t ved 0 °C	Mørkegrønn olje	Nei
15	Au(OH) <sub>3</sub>	2.1	OmkrySTALLISERT Au(OCOCF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (tpy) 6	Svart olje	Nei

## 2.3 Konklusjon

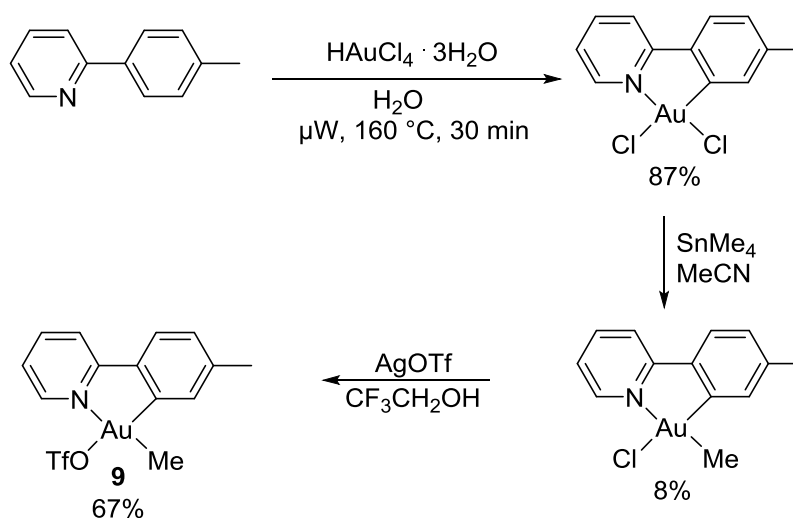
Ved syntese av de monoalkylerte Au(III)-kompleksene er det essensielt at  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$  (**6**) syntetiseres fra  $\text{Au}(\text{OAc})_3$ . I mange av tilfellene så  $^1\text{H}$ -NMR-spekteret til  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$  (**6**) like rent ut om det var syntetisert fra  $\text{Au}(\text{OH})_3$  eller  $\text{Au}(\text{OAc})_3$ , og det tok derfor en god stund før kilden til problemene ble oppdaget. Undersøkelse av produktene fra mikrobølgeovnsyntesen ved hjelp av pulverrøntgendiffraksjon viste at forskjellen på produktene var avhengig av hvilket startmateriale som ble benyttet.  $\text{Au}(\text{OAc})_3$  førte til produkter med høyere grad av krystallinitet sammenliknet med  $\text{Au}(\text{OH})_3$ .

For  $\text{AuBrMe}(\text{tpy})$  (**7**) (Avsnitt 2.2.2) ble det rene produktet oppnådd da  $\text{Au}(\text{OAc})_3$  ble benyttet som startmateriale ved syntese av  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$  (**6**) istedenfor  $\text{Au}(\text{OH})_3$ . For  $\text{AuBrPh}(\text{tpy})$  (**8**) derimot, oppstod problemene lenge før  $\text{Au}(\text{OH})_3$  ble benyttet som startmateriale. Det virker derfor som om reaksjonen med  $\text{PhMgBr}$  er mye mer sensitiv for urenheter enn det reaksjonen med  $\text{MeMgBr}$  er. Om det er selve Grignardreagenset eller produktet i seg selv om er sensitivt er ukjent. Ved fremtidige forsøk på syntese av  $\text{AuBrPh}(\text{tpy})$  (**8**) bør  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$  (**6**) syntetiseres fra  $\text{Au}(\text{OAc})_3$ . Det må også forsikres om at forbindelse **6** er helt ren før den benyttes, eventuelt bør den omkrystalliseres før bruk.

## Kapittel 3: Syntese og karakterisering av AuMe(OTf)(tpy) (9) AuPh(OTf)(tpy) (10).

### 3.1 Bakgrunn

Syntesen av AuMe(OTf)(tpy) (9) har tidligere blitt publisert av Venugopal og Shaw (Avsnitt 1.6).<sup>[60]</sup> Skjema 3.1 viser synteseruten som ble brukt ved syntese av AuMe(OTf)(tpy) (9).



Skjema 3.1: Publisert synteserute for syntesen av AuMe(OTf)(tpy) (9).<sup>[60]</sup>

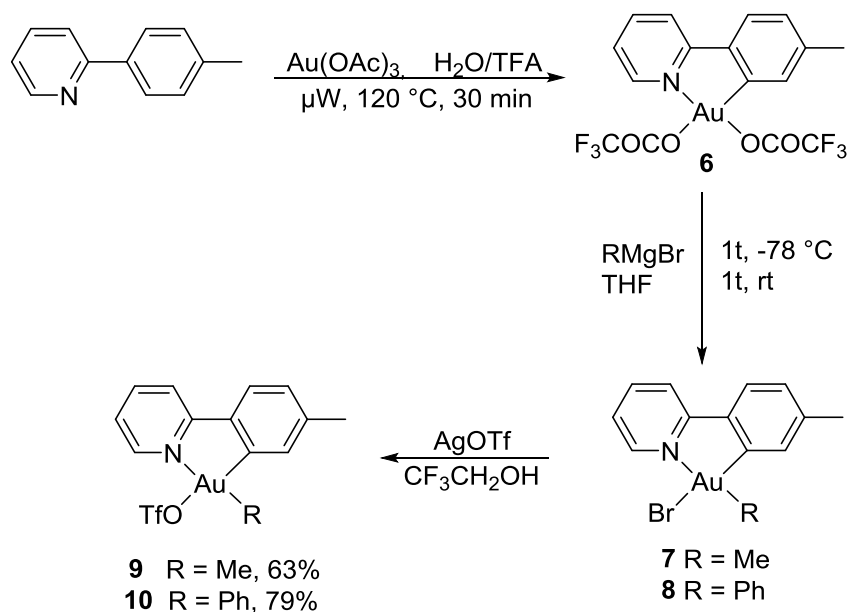
Metyleringsreaksjonen i Skjema 3.1 ble gjort med den flyktige og giftige tinnforbindelsen  $\text{SnMe}_4$ . Reaksjonen gav kun 8% utbytte med store mengder metallisk gull (62%) som biprodukt. Langseth viste i sin artikkel at det metylerte Au(III)-komplekset kunne syntetiseres ved hjelp av en ny synteserute i mye høyere utbytter enn tidligere rapportert (diskutert i Avsnitt 1.6).<sup>[4]</sup> I samme artikkel viste Langseth at kompleks 9 ble dannet som eneste observerte produkt dersom  $\text{AgOTf}$  ble tilsatt en løsning av  $\text{AuBrMe(tpy)}$  (7) i  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  på NMR-skala.<sup>[4]</sup> Det var derfor ønskelig å forsøke å syntetisere kompleks 9 på en større skala ved hjelp av den nye synteseruten til

Langseth.<sup>[4]</sup> Det var også ønskelig å forsøke å syntetisere AuPh(OTf)(tpy) (**10**) fra AuBrPh(tpy) (**8**).

## 3.2 Resultater og diskusjon

### 3.2.1 Synteserute

Syntesene ble gjort ved å følge synteseruten i Skjema 3.2. Ved syntese av den tidligere rapporterte forbindelsen **9** og den nye forbindelsen **10** ble det benyttet samme fremgangsmåte som rapportert av Venugopal og Shaw.<sup>[60]</sup> Den eneste forskjellen fra den rapporterte syntesen var at et bromid måtte substitueres istedenfor et klorid.



Skjema 3.2: Synteserute for AuMe(OTf)(tpy) (**9**) og AuPh(OTf)(tpy) (**10**).

### 3.2.2 Syntese av AuMe(OTf)(tpy) (**9**)

AuMe(OTf)(tpy) (**9**) ble syntetisert i henhold til Skjema 3.2. For detaljer om syntesen, se Kapittel 7 Eksperimentelt. Utbyttet var på 63% og var i god overenstemmelse med det rapporterte utbyttet på 67% fra det klorerte Au(III)-komplekset (Skjema 3.1).<sup>[60]</sup> Hva slags halid som sitter på det monometylerte Au-komplekset hadde liten innvirkning på utbyttet.

Kompleks **9** ble forsøkt syntetisert ved å bruke NaOTf istedenfor AgOTf (Se Kapittel 7 Eksperimentelt). Eksperimentet ble først prøvd ut på NMR-skala med  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  som løsningsmiddel. NaOTf løste seg dårlig i  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  og ingen endring i  $^1\text{H}$ -NMR-spekteret ble observert. Det ble deretter forsøkt å bytte løsningsmiddel til MeCN og la reaksjonsblandingen røre ved romtemperatur i 2 d, men heller ikke dette gav noen endringer i  $^1\text{H}$ -NMR-spekteret. I den rapporterte syntesen av  $\text{AuMe}(\text{OTf})(\text{tpy})$  (**9**) rapporterte Venugopal og Shaw at TFE som løsningsmiddel var essensielt ved isolering av kompleks **9**.<sup>[60]</sup> TFE,  $\text{AuBrMe}(\text{tpy})$  (**7**) og NaOTf ble derfor rørt ved romtemperatur i 2 d, men ingen endringer ble observert i  $^1\text{H}$ -NMR-spekteret. Når reaksjonen blir gjort med AgOTf i TFE felles AgBr ut fra løsningen, og ifølge Le Chateliers prinsipp er dette med på å drive reaksjonen i ønsket retning. Dersom NaOTf benyttes istedenfor AgOTf dannes NaBr. NaBr er løselig i TFE, og NaOTf mangler dermed den drivkraften som var tilstede ved bruk av AgOTf. For eksperimentene utført i løsningsmidlene  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  og MeCN ville en eventuell reaksjon ført til utfelling av NaBr, og dette ville vært med på å drive reaksjonen i ønsket retning. NaOTf var i midlertidig ikke løselig nok i  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  og MeCN til at NaBr ble dannet.

### 3.2.3 Syntese av $\text{AuPh}(\text{OTf})(\text{tpy})$ (**10**)

Syntesen av  $\text{AuPh}(\text{OTf})(\text{tpy})$  (**10**) ble gjort i henhold til Skjema 3.2. Utfordringen ved syntese av forbindelse **10** var å ha nok av forløperen  $\text{AuBrPh}(\text{tpy})$  (**8**). Som diskutert i Kapittel 2, avsnitt 2.2.3 var det store vanskeligheter med å isolere **8** som et rent produkt. Syntesen av  $\text{AuPh}(\text{OTf})(\text{tpy})$  (**10**) ble gjort på samme måte som syntesen  $\text{AuMe}(\text{OTf})(\text{tpy})$  (**9**). Siden **10** var et nytt kompleks ble syntesen utforsket i større detalj sammenliknet med syntesen av **9**.

Forbindelse **10** ble syntetisert med et overskudd AgOTf. Dersom sølvsaltet og  $\text{AuBrPh}(\text{tpy})$  (**8**) ble tilsatt i et 1:1 forhold endte reaksjonsblandingen opp som en svart olje. Et overskudd av AgOTf (ca 1.7 ekv) ble derfor benyttet i de videre syntesene av

kompleks **10**. I den rapporterte syntesen av  $\text{AuMe}(\text{OTf})(\text{tpy})$  (**9**) blir sølvsaltet og forløperen  $\text{AuClMe}(\text{tpy})$  brukt i et 1:1 forhold.<sup>[60]</sup> Årsaken til at **10** trenger flere ekvivalenter med sølvsaltet sammenliknet med **9** kan være at sølvsaltet som ble benyttet i syntesen beskrevet her har ulik kvalitet enn det sølvsaltet som ble benyttet i den rapporterte syntesen. Sølvsaltet som benyttet her var lagret i kjøleskap over lengre tid. Kvaliteten på sølvsaltet kan da ha blitt redusert, og et overskudd var derfor nødvendig for å få det ønskede produktet **10**. En annen årsak kan være at  $\text{AuBrPh}(\text{tpy})$  (**8**) trenger et overskudd av sølvsaltet fordi kjemien er litt annerledes.

Under opparbeidingen av forbindelse **10** viste det seg at produktet var ganske sensitivt. Etter at reaksjonsblandingen hadde rørt ved rt i 2 d ble TFE fjernet *in vacuo*. Om den videre opparbeidingen ikke ble gjort samme dag ble ikke produktet isolert som en ren forbindelse. Det var derfor viktig å gjøre opparbeidingen med en gang reaksjonen var ferdig. Etter at TFE ble fjernet *in vacuo* ble produktet løst i  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  og ureagert sølvsalt ble filtrert fra ved hjelp av en kanyelfiltrering. Dersom filtreringen ble gjort vha. et foldefilter dekomponerte produktet **10**. Kompleks **10** ble omkrystallisert ved å løse forbindelsen i  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  for deretter å legge et lag pentan forsiktig over løsningen. Produktet felte ut som et hvitt, fast stoff i et utbytte på 79%. Dersom omkrystalliseringen ble foretatt med  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  og  $\text{Et}_2\text{O}$ , som for forbindelse **9**, ble ingen utfelling observert.

### 3.3 Karakterisering

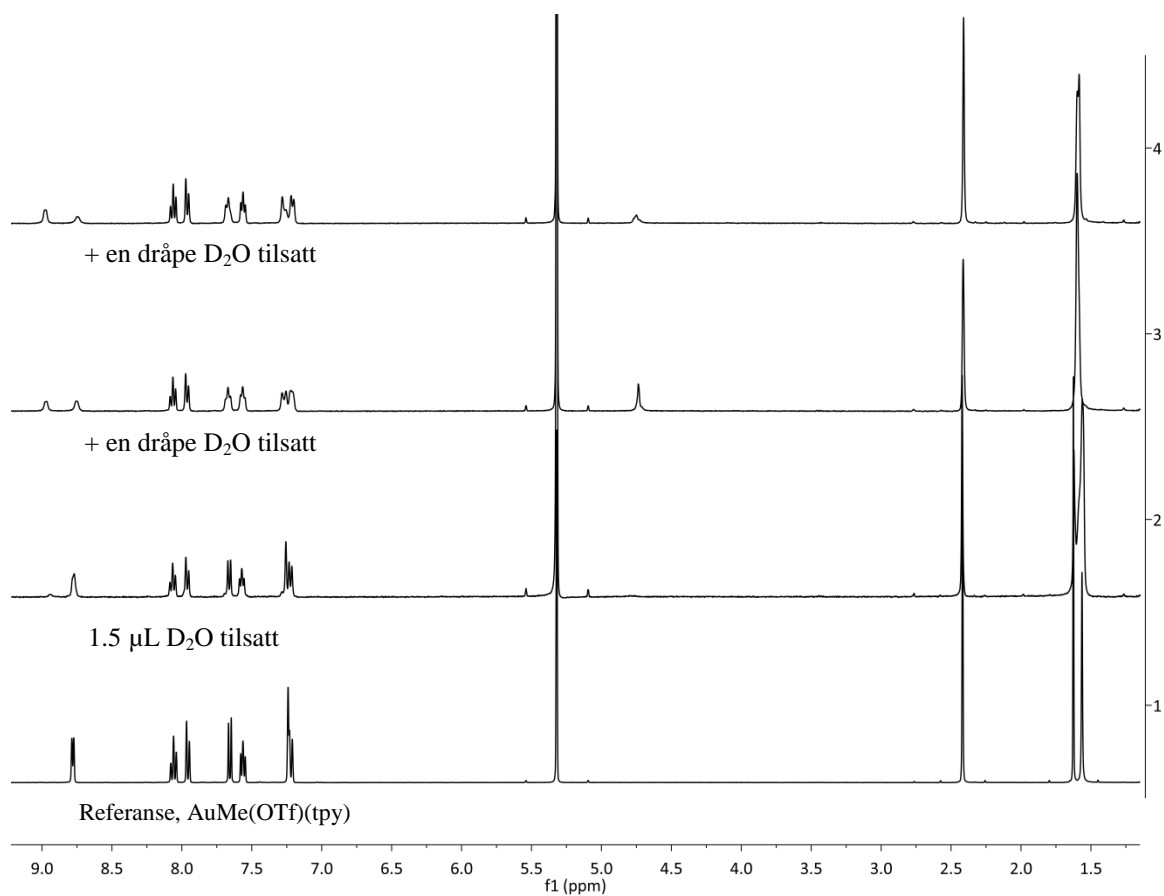
#### 3.3.1 Karakterisering av $\text{AuMe}(\text{OTf})(\text{tpy})$ (**9**)

$\text{AuMe}(\text{OTf})(\text{tpy})$  (**9**) ble karakterisert ved hjelp av  $^1\text{H}$ -NMR,  $^{13}\text{C}$ -NMR,  $^{19}\text{F}$ -NMR og MS(EI).  $^1\text{H}$ -NMR,  $^{13}\text{C}$ -NMR og  $^{19}\text{F}$ -NMR var i henhold til de rapporterte data for forbindelse **9**, og vil derfor ikke bli diskutert videre. Alle spektroskopiske data er å finne i Appendiks.  $^1\text{H}$ -NMR-spekteret og  $^{13}\text{C}$ -NMR-spekteret kan og sees i Kapittel 7 Eksperimentelt.

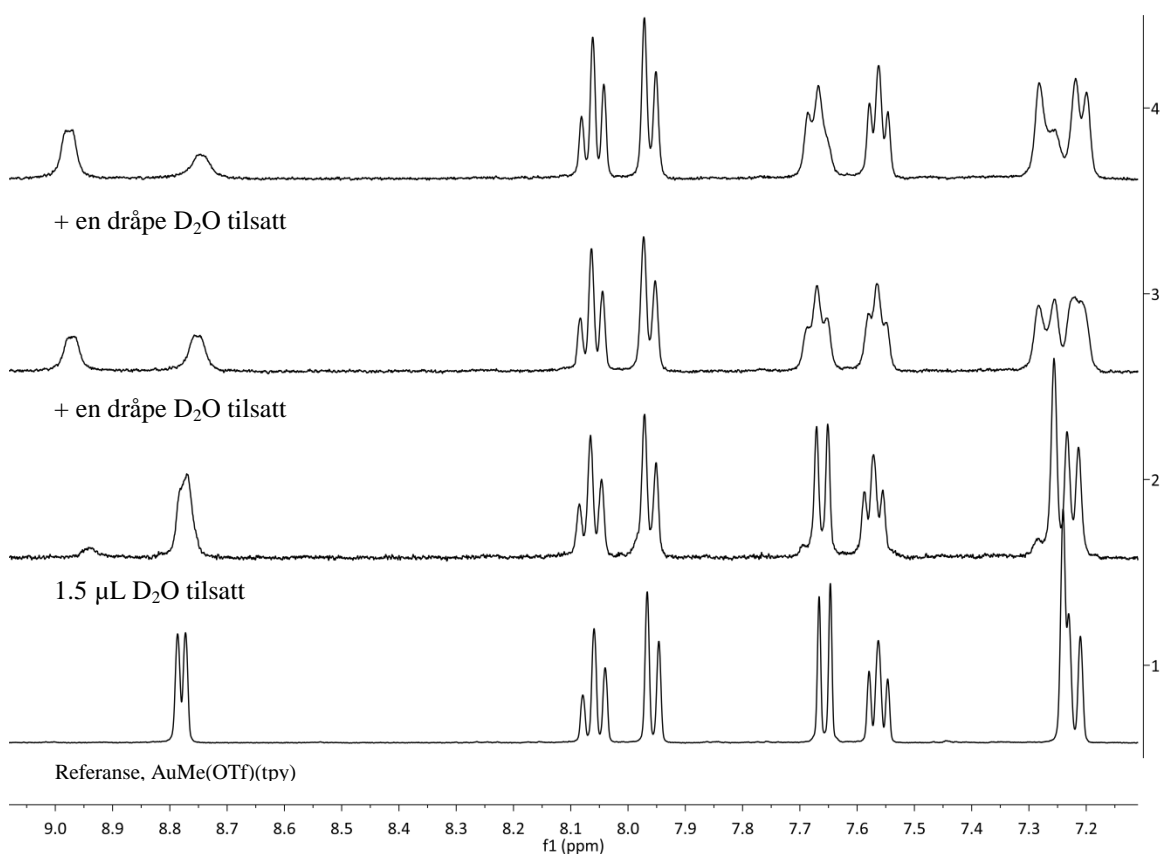


Forbindelse **9** hadde ikke blitt undersøkt ved hjelp av massespektrometri tidligere. Molekyltoppen minus metyl samt molekyltoppen minus triflat var to av de karakteristiske fragmentene som ble observert i massespekteret.

På grunn av resultater fra karakteriseringen av det nye komplekset **10** (se avsnitt 3.3.2) var det av interesse å se hva som skjedde med forbindelse **9** ved tilsetning av D<sub>2</sub>O. Forbindelse **10** fikk to ulike krystallstrukturer avhengig av om omkrystalliseringen ble gjort inert eller i nærvær av luft. Dersom omkrystalliseringen ble gjort i nærvær av luft ble vann koordinert til gull istedenfor triflat. Da krystallstrukturen for forbindelse **9** allerede hadde blitt rapportert, ble det ikke prioritert å ta opp en ny krystallstruktur av denne forbindelsen. Forbindelse **9** ble omkrystallisert ved å løse produktet i CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> og legge et lag Et<sub>2</sub>O forsiktig over løsningen. Løsningen ble satt i kjøleskap, og krystallene felte ut som fargeløse nåler (63% utbytte). For å prøve å finne ut om forbindelse **9** hadde vann koordinert istedenfor triflat ble D<sub>2</sub>O tilsatt de nålformede krystallene. Figur 3.1 og 3.2 viser de stablede spekterene før og etter tilsetning av D<sub>2</sub>O. Det nederste spekteret viser AuMe(OTf)(tpy)(**9**) i CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. 1.5 µL D<sub>2</sub>O ble først tilsatt løsningen, deretter ble D<sub>2</sub>O tilsatt dråpevis. Spektrene viser at forbindelsen endrer seg gradvis jo mer D<sub>2</sub>O som ble tilsatt, spesielt i aromatområdet. Et nytt signal ved 8.95 ppm vokser frem samtidig som dubletten ved 8.77 ppm blir mindre. Endringer for signalene mellom 7.65-7.20 ppm kan også observeres. Fra Figur 3.1 virker det som det er en blanding av to produkter i løsningen der det ene produktet er kompleks **9** mens det andre mest sannsynlig er AuMe(H<sub>2</sub>O)(tpy)<sup>+</sup>OTf<sup>-</sup>. Substitusjon av triflat med vann påvirker spesielt protonet i 6-posisjon på tpy-liganden. Det er naturlig at protonet i 6-posisjon blir mer påvirket enn de andre protonene i tpy-liganden, da dette protonet sitter nærmest den labile triflatliganden. Ut i fra de observerte endringene er det trolig triflat, og ikke vann, som er koordinert til kompleks **9**. Hadde vann vært koordinert til komplekset i utgangspunktet ville trolig ikke disse endringene blitt observert.



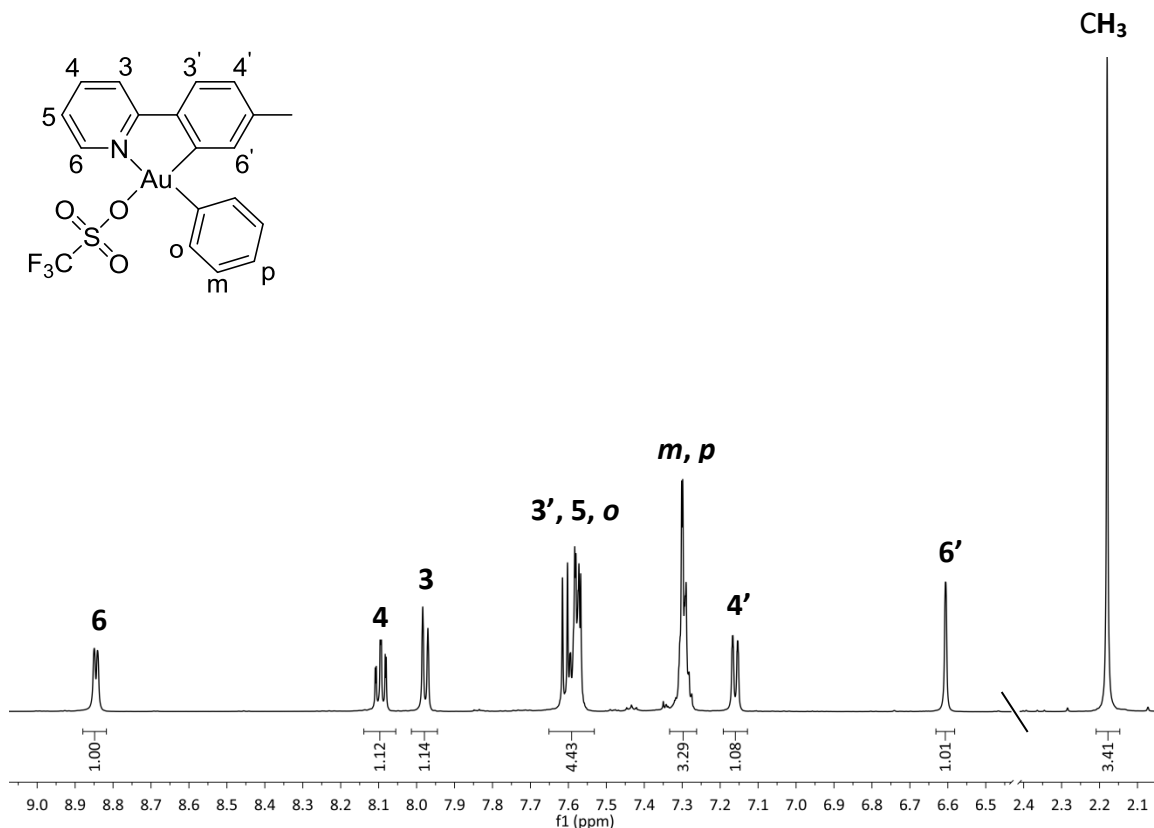
**Figur 3.1:**  $^1\text{H}$ -NMR-spektre av forbindelse 9 i  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  med forskjellige mengder  $\text{D}_2\text{O}$ . 1.5  $\mu\text{L}$   $\text{D}_2\text{O}$  ble først tilsatt, deretter ble  $\text{D}_2\text{O}$  tilsatt dråpevis.



**Figur 3.2**  $^1\text{H}$ -NMR-spektre av forbindelse **9** i  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  med forskjellige mengder  $\text{D}_2\text{O}$ ., utsnitt av aromatområdet.

### 3.3.2 Karakterisering av $\text{AuPh}(\text{OTf})(\text{tpy})$ (**10**)

$\text{AuPh}(\text{OTf})(\text{tpy})$  (**10**) ble karakterisert ved hjelp av NMR-spektroskopi, MS, elementanalyse og énkrystall røntgendiffraksjon. Alle spektroskopiske data er gitt i Appendiks.  $^1\text{H}$ -NMR-spekteret og  $^{13}\text{C}$ -NMR-spekteret er i tillegg gitt i Kapittel 7 Eksperimentelt. Tilordningen av protonene i kompleks **10** ble gjort ved hjelp av  $^1\text{H}$ -NMR, COSY og NOESY. Figur 3.3 viser  $^1\text{H}$ -NMR-spekteret med tilordning av signalene. I NOESY-spekteret sees en kobling mellom protonet som sitter i 6'-posisjon på tpy-liganden og protonet i o-posisjon på Ph-liganden, noe som indikerer at Ph-liganden sitter *trans* til nitrogenet på tpy-liganden. Signalet for protonet i 6-posisjon på tpy-liganden skifter til en signifikant lavere ppm-verdi når halidet substitueres med en annen gruppe, i dette tilfellet triflat. For  $\text{AuBrPh}(\text{tpy})$  (**8**) kommer protonet i 6-posisjon ved 9.64 ppm.

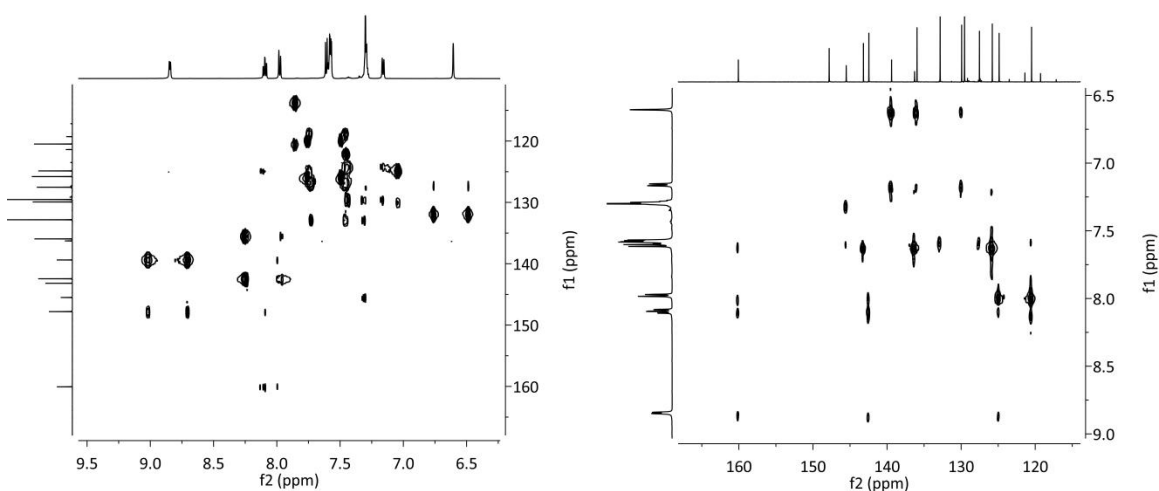


**Figur 3.3:** <sup>1</sup>H-NMR-spekter av AuPh(OTf)(tpy) (**10**) i CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Spekteret er kuttet horisontalt for å lette lesbarheten.

For AuPh(OTf)(tpy) (**10**) sees det samme signalet ved 8.85 ppm. Dette er derfor god indikasjon på at den ønskede reaksjonen har skjedd, og denne effekten kan også observeres i andre komplekser der halidet har blitt substituert. En årsak til denne forskjellen i ppm-verdi kan være at det lille bromidet trekker mer på elektronene enn det den store triflatliganden gjør. Protonet i 6-posisjon på tpy-liganden blir dermed mer deskjernet og får en høyere ppm-verdi når bromidet er bundet til gull fremfor triflat.

Tilordningen av karbonene i kompleks **10** ble gjort ved hjelp av <sup>13</sup>C-NMR, COLOC, HETCOR og H2BC. Kompleks **10** har tolv aromatiske protoner. Signalene til disse aromatiske protonene kom relativt nærme hverandre i ppm-verdi, og det var derfor vanskelig å tilordne signalene i HSQC og HMBC. For HSQC og HMBC tas spekterene opp på protonkjernen og protonspekteret kommer da langs den horisontale aksen mens

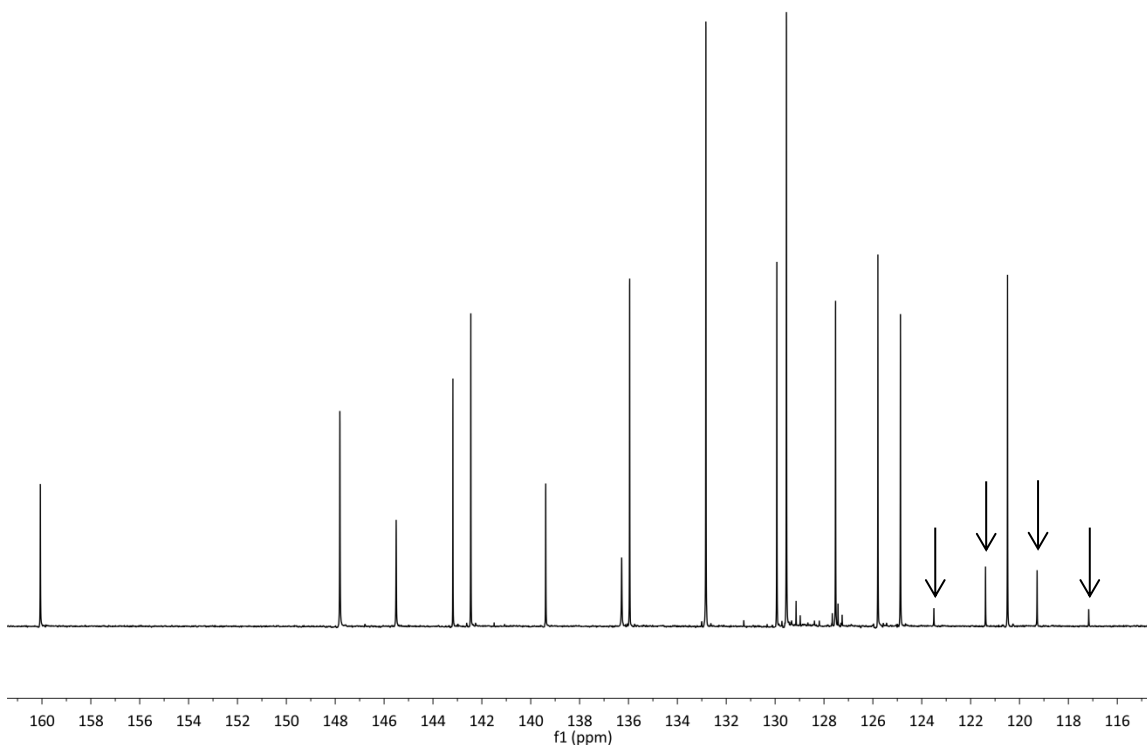
karbonspekteret kommer langs den vertikale akse. For forsøkene COLOC og HETCOR skjer opptaket på karbonkjernen og karbonspekteret kommer da langs den horisontale akse mens protonspekteret kommer langs den vertikale akse. Dette gir en bedre oppløsning av 2D-spekteret og tilordningen av karbonsignalene blir dermed enklere. Siden HETCOR og COLOC blir tatt opp på karbonkjernene er sensitiviteten dårligere sammenliknet med om opptaket gjøres på protonkjernene. For å få gode HETCOR/COLOC-spektre trengs det derfor lang opptakstid. Figur 3.4 viser HMBC-spekteret versus COLOC-spekteret.



**Figur 3.4: HMBC (til venstre) versus COLOC (til høyre).**

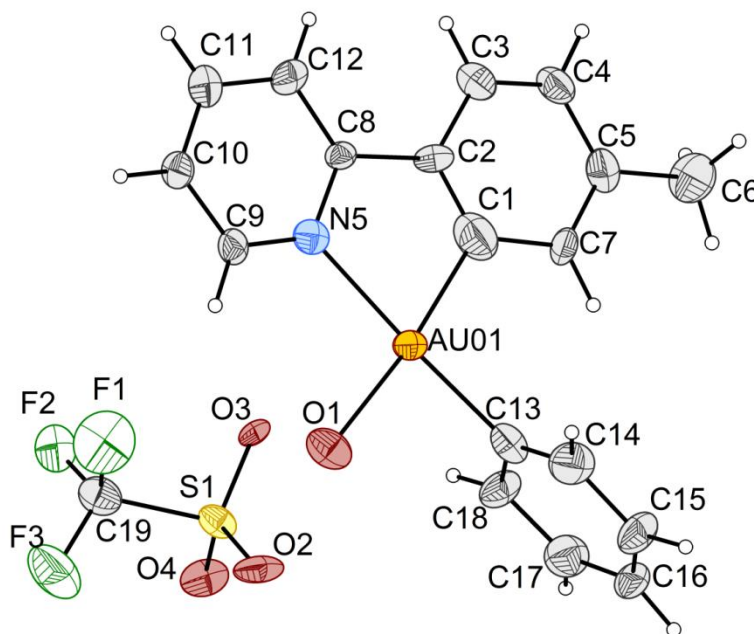
I HMBC-spekteret kommer krysstopkene nærmere hverandre sammenliknet med COLOC-spekteret. Krysstopkene er også større, noe som gjør det vanskelig å bestemme hvilke karboner som er koblet med et spesifikt proton. I COLOC-spekteret er oppløsningen bedre, og det er lettere å bestemme hvilket karboner protonene kobler med.

For å se karbonet på triflatgruppen ( $\text{CF}_3$ ) måtte  $d_1$  økes til 10 s og  $ns$  settes til 8192. Total opptakstid var ett døgn. Karbonet gav en kvartett i  $^{13}\text{C}$ -NMR-spekteret med  $J = 315$  Hz og kan sees i figur 3.5. Kvartetten er indikert med piler.



**Figur 3.5:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-spekter av  $\text{AuPh}(\text{OTf})(\text{tpy})$  (**10**) i  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , utsnitt av aromatområdet.  $\text{CF}_3$ -gruppen er indikert med piler.

Det ble grodd krystaller til énkrystall røntgendiffraksjon ved hjelp av en sakte diffusjon mellom kompleks **10** løst i  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  og pentan. Krystallene ble først grodd i kjøleskap. Krystallstrukturen i Figur 3.6 viser at vann er koordinert til gull istedenfor triflat, mens triflat er hydrogenbundet til vann ( $\text{O3-O1}$ ). Utvalgte bindingslengder og bindingsvinkler er vist i Tabell 3.1. Krystallografiske data er vist i Appendiks.



Figur 3.6: Diamond tegning av  $\text{AuMe}(\text{H}_2\text{O})(\text{tpy})^+\text{OTf}^-$ . Krystallene ble grodd i kjøleskap. Ellipsoider ved 50% sannsynlighet.

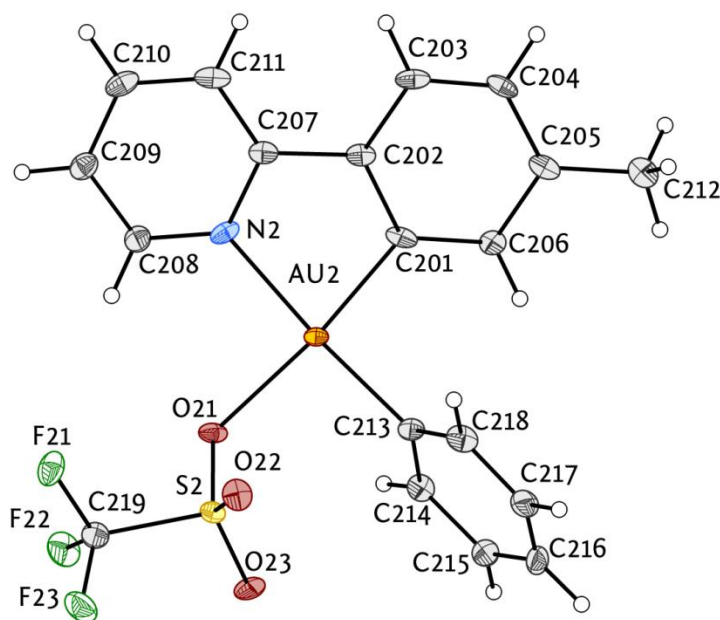
Tabell 3.1: Utvalgte bindingslengder og bindingsvinkler  $\text{AuMe}(\text{H}_2\text{O})(\text{tpy})^+\text{OTf}^-$ .

Binding	Bindingslengde (Å)	Binding	Bindingsvinkel (°)
N(5)-Au(01)	2.156 (16)	C(8)-N(5)-Au(01)	111.4 (11)
Au(01)-C(1)	2.02 (2)	N(5)-Au(01)-C(1)	79.3 (8)
Au(01)-O(1)	2.135 (13)	Au(01)-C(1)-C(2)	117.2 (17)
Au(01)-C(13)	2.06 (2)	Au(01)-C(1)-C(7)	122.3 (17)
N(5)-C(8)	1.34 (2)	C(1)-Au(01)-C(13)	97.2 (9)
N(5)-C(9)	1.32 (2)	N(5)-Au(01)-O(1)	93.8 (6)
S(1)-O(2)	1.455 (13)	O(1)-Au(01)-C(13)	89.6 (7)
S(1)-O(3)	1.417 (12)	C(9)-N(5)-Au(01)	125.3 (13)
S(1)-O(4)	1.424 (14)	C(9)-N(5)-C(8)	123.3 (16)
S(1)-C(19)	1.80 (2)	C(13)-Au(01)-N(5)	176.6 (5)
		C(1)-Au(01)-O(1)	173.1 (7)

Komplekset  $\text{AuMe}(\text{OTf})(\text{tpy})$  (**9**) gav en krystallstruktur der triflat er bundet til gull.<sup>[60]</sup>

Det ble grodd nye krystaller til énkrySTALL røntgendiffraksjon ved hjelp av en sakte

diffusjon mellom kompleks **10** løst i  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  og pentan. Denne gangen ble omkrystalliseringen foretatt i hanskeboks i håp om at vann ikke skulle bytte ut triflatet. Figur 3.7 viser krystallstrukturen til forbindelse **10** der triflat er bundet til gull. Omgivelsene omkrystalliseringen foregår i er dermed avgjørende for hvilken krystallstruktur man får. Dersom omkrystalliseringen i hanskeboks ikke hadde gitt kompleks **10** med triflat bundet til gull ville dette vært interessant i seg selv. Det kunne tenkes at fenylgruppen gir en større sterisk hindring sammenliknet med en metylgruppe og at krystallstrukturen vist i Figur 3.6 dermed hadde vært den foretrukkede. Figur 3.7 viser i midlertidig at fenylringen ikke ligger i samme plan som tpy-liganden, og de steriske hindringene blir dermed mindre. Tabell 3.2 viser utvalgte bindingslengder og bindingsvinkler for forbindelse **10**.



Figur 3.7: Diamond tegning av forbindelse **10**. Krystallene ble grodd i hanskeboks. Ellipsoider ved 50% sannsynlighet.



**Tabell 3.2: Utvalgte bindingslengder og bindingsvinkler for kompleks 10.**

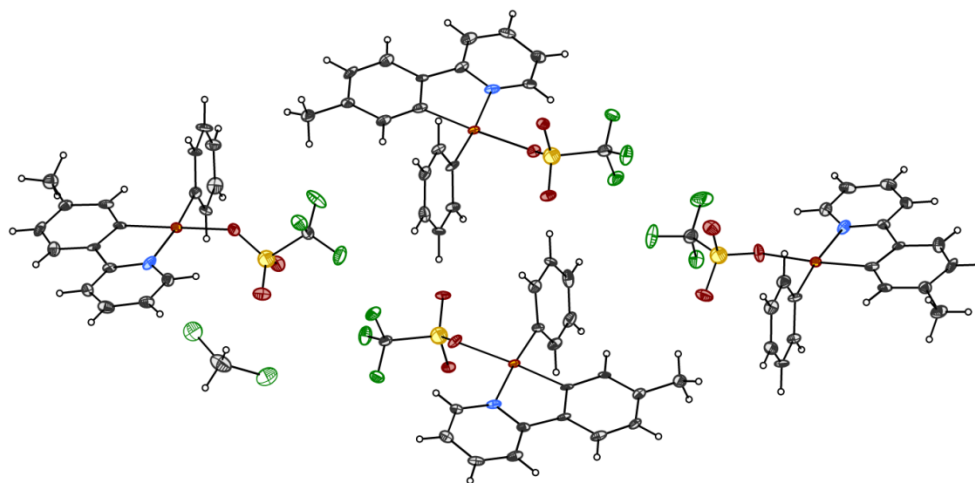
Binding	Bindingslengde (Å)	Binding	Bindingsvinkel (°)
N(2)-Au(2)	2.113 (4)	C(207)-N(2)-Au(2)	112.8(3)
Au(2)-C(201)	1.998 (5)	N(2)-Au(2)-C(201)	81.92 (18)
Au(2)-O(21)	2.151 (3)	Au(2)-C(201)-C(202)	113.0 (4)
Au(2)-C(213)	2.021 (5)	C(201)-Au(2)-C(213)	93.6 (2)
N(2)-C(207)	1.354 (6)	N(2)-Au(2)-O(21)	91.58 (14)
N(2)-C(208)	1.333 (6)	O(21)-Au(2)-C(213)	93.01 (16)
O(21)-S(2)	1.495 (4)	C(208)-N(2)-Au(2)	127.1 (3)
S(2)-O(22)	1.426 (4)	C(208)-N(2)-C(207)	120.1 (4)
S(2)-O(23)	1.434 (4)	Au(2)-C(201)-C(206)	127.0 (4)
S(2)-C(219)	1.823 (5)	N(2)-Au(2)-C(213)	175.10 (18)
		C(201)-Au(2)-O(21)	173.21 (16)

Tabell 3.3 viser en sammenlikning av bindingslengdene for  $\text{AuMe}(\text{H}_2\text{O})(\text{tpy})^+\text{OTf}^-$  og kompleks **10** rundt gull. De store usikkerhetene i bindingslengdene for forbindelsen  $\text{AuMe}(\text{H}_2\text{O})(\text{tpy})^+\text{OTf}^-$  skyldes krystallkvaliteten. Det var vanskelig å gro fine krystaller i kjøleskap og de fleste krystallene hadde en tvillingstruktur, noe som gav dårlige data ved opptak. Det ble ikke forsøkt å gro nye krystaller av  $\text{AuMe}(\text{H}_2\text{O})(\text{tpy})^+\text{OTf}^-$  i kjøleskap da dette ikke var den ønskede krystallstrukturen.

**Tabell 3.3: Sammenlikning av bindingslengder for  $\text{AuMe}(\text{H}_2\text{O})(\text{tpy})^+\text{OTf}^-$  og kompleks 10.**

Binding ( $\text{AuMe}(\text{H}_2\text{O})(\text{tpy})^+\text{OTf}^-$ )	Bindingslengde (Å) ( $\text{AuMe}(\text{H}_2\text{O})(\text{tpy})^+\text{OTf}^-$ )	Binding (kompleks 10)	Bindingslengde(Å) (kompleks 10)
N(5)-Au(01)	2.156 (16)	N(2)-Au(2)	2.113 (4)
Au(01)-C(1)	2.02 (2)	Au(2)-C(201)	1.998 (5)
Au(01)-O(1)	2.135 (13)	Au(2)-O(21)	2.151 (3)
Au(01)-C(13)	2.06 (2)	Au(2)-C(213)	2.021 (5)

Krystallpakkingen til  $\text{AuPh}(\text{OTf})(\text{tpy})$  **10** i Figur 3.8 viser at det er fire molekyler av forbindelsen **10** og et molekyl  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  i enhetscellen til forbindelse **10**.



**Figur 3.8 : Diamond tegning av enhetscellen til forbindelse 10. Krystallene ble grodd i hanskeboks. Ellipsoider ved 50% sannsynlighet.**

De krystallografiske dataene i Appendiks viser at det er 78 begrensninger i raffineringen til forbindelse **10**. Årsaken til dette er at **10** har en veldig stor enhetscelle (Figur 3.8), og antall refleksjoner per atom er derfor ganske få. Uten begrensningene i raffineringen hadde karbonene i krystallstrukturen fått en diskaktig form istedenfor runde ellipsoider. Det er derfor viktig å påpeke at begrensningene gjort i raffineringen ikke har noe med posisjonene til atomene å gjøre, men er gjort av kosmetiske hensyn. Krystallpakkingen til **10** i Figur 3.8 viste at vinkelen på fenylingen og triflatgruppen varierer mellom de fire molekylerne. Tabell 3.4 og 3.5 viser en oversikt over de ulike vridningsvinklene til fenylingen og triflatgruppen. Fenygruppen varierer med en vinkel mellom 60.6-110.8° i forhold til tpy-liganden. Vridningsvinkelen til triflatgruppen endrer seg i forhold til fenylingen. Trenden virker å være at jo større vridningsvinkel fenygruppen har, jo lenger unna vrir sbovelet på triflatgruppen seg. Triflatgruppen vil dermed være så langt unna fenygruppen som mulig av steriske årsaker.

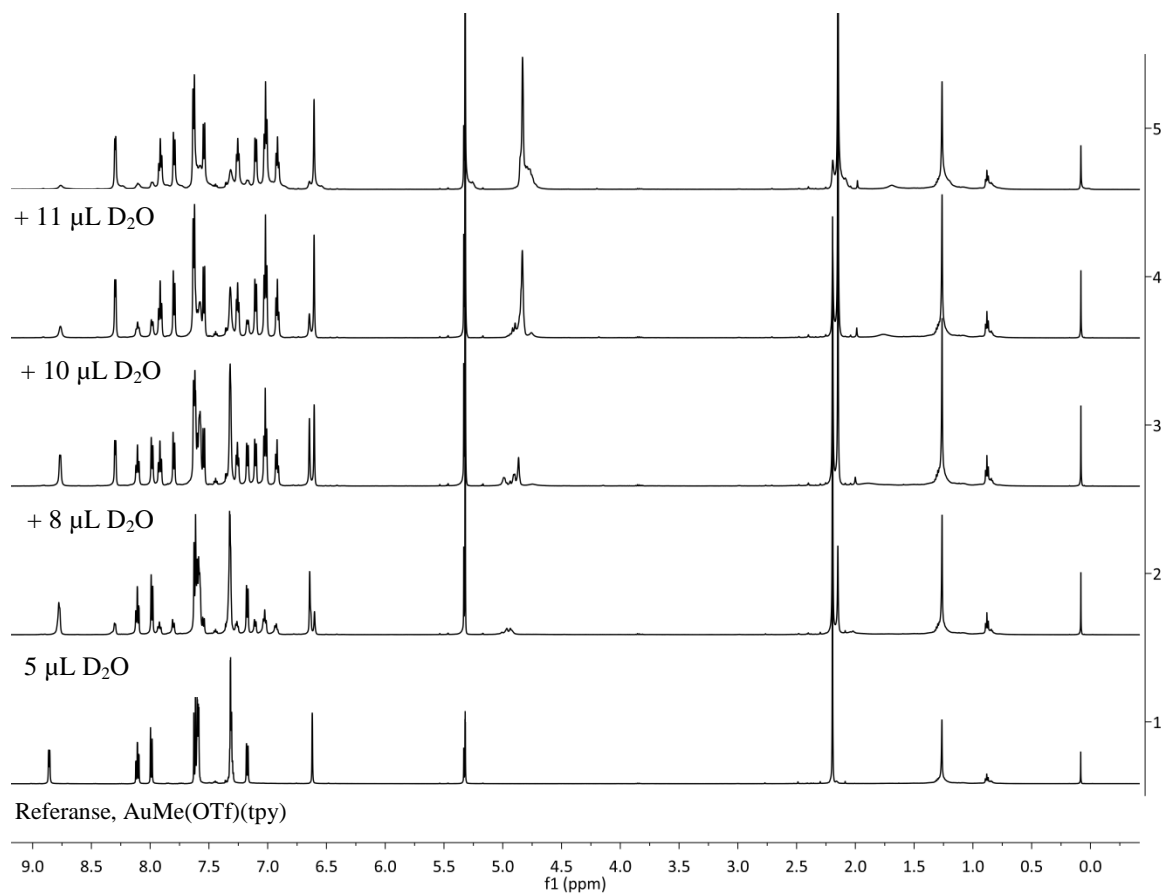
**Tabell 3.4: Oversikt over vridningsvinkelen til fenylingen.**

#	Atom 1	Atom 2	Atom 3	Atom 4	Vridningsvinkel
1	O(31)	Au(3)	C(313)	C(318)	110.8 (5)
2	O(41)	Au(4)	C(413)	C(418)	97.5 (5)
3	O(21)	Au(2)	C(213)	C(214)	60.6 (5)
4	O(11)	Au(1)	C(113)	C(118)	90.8 (4)

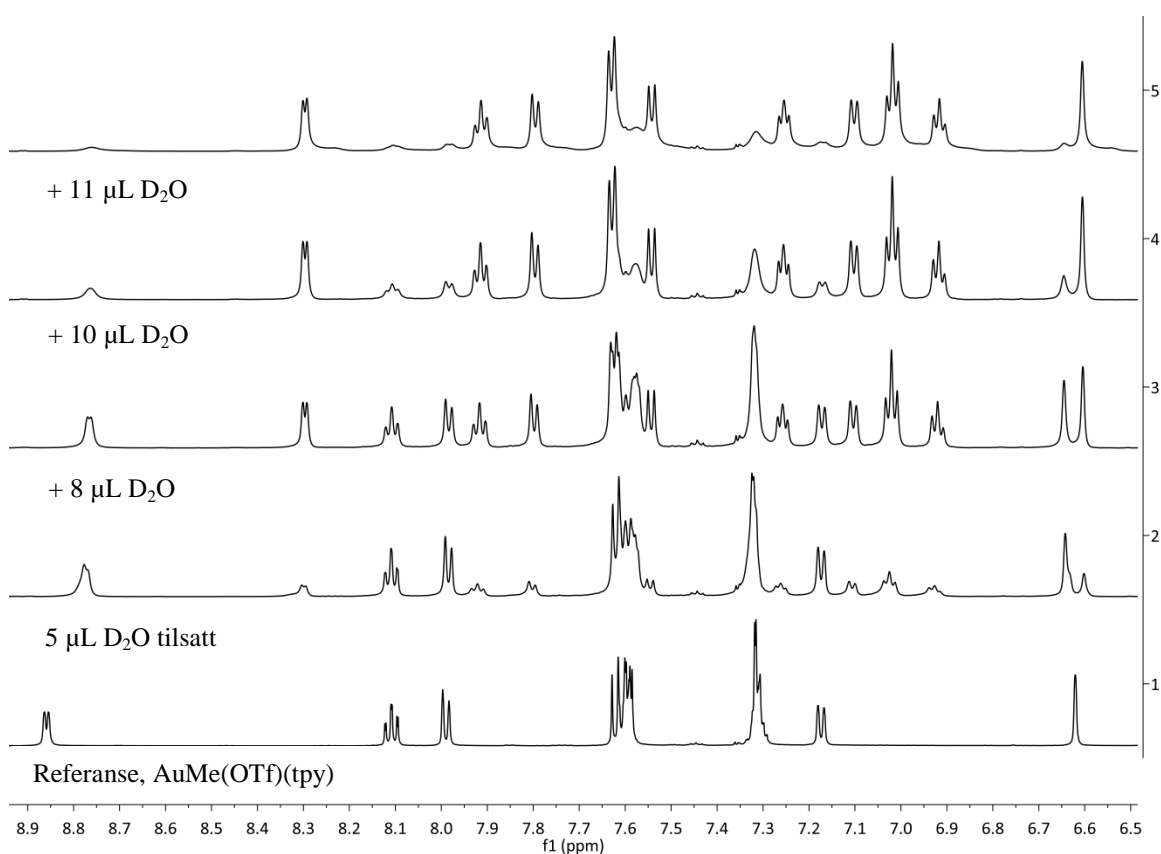
**Tabell 3.5: Oversikt over vridningsvinkelen til triflatgruppen.**

#	Atom 1	Atom 2	Atom 3	Atom 4	Vridningsvinkel
1	S(3)	O(31)	Au(3)	C(313)	-44.3 (3)
2	S(4)	O(41)	Au(4)	C(413)	-89.9 (3)
3	S(2)	O(21)	Au(2)	C(213)	44.5 (3)
4	S(1)	O(11)	Au(1)	C(113)	25.0 (3)

I avsnitt 3.3.1 ble det vist et forsøk der D<sub>2</sub>O ble tilsatt til AuMe(OTf)(tpy) (**9**). Forsøket viste at D<sub>2</sub>O mest sannsynlig ikke var koordinert til **9** da spekteret til AuMe(OTf)(tpy) (**9**) endret seg etter tilsetning av D<sub>2</sub>O. Det samme forsøket ble også prøvd ut for AuPh(OTf)(tpy) (**10**). D<sub>2</sub>O ble tilsatt krystallene av forbindelse **10** som var grodd i hanskeboks. Figur 3.9 og 3.10 viser de stablede spekterene av forbindelse **10** med ulike mengder tilsatt D<sub>2</sub>O. Først ble 5 µL D<sub>2</sub>O tilsatt, deretter ble nye 8 µL tilsatt etterfulgt av nye 10 µL og 11 µL D<sub>2</sub>O. Ut i fra Figur 3.9 og 3.10 ser man tydelig at forbindelse **10** endrer seg ved tilsetning av D<sub>2</sub>O. Ut ifra de stablede spekterene ser det ut som det er to forbindelser i løsningen etter at all D<sub>2</sub>Oen er tilsatt. Disse to forbindelsene er mest trolig AuPh(OTf)(tpy) (**10**) der triflat er bundet til gull, samt AuPh(H<sub>2</sub>O)(tpy)<sup>+</sup>OTf<sup>-</sup> (Figur 3.6). Det virker som den vannkoordinerte versjonen av forbindelse **10** dannes ganske enkelt ved tilsetning av D<sub>2</sub>O.



**Figur 3.9:**  $^1\text{H}$ -NMR-spekter av forbindelse 10 i  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  med tilsatt  $\text{D}_2\text{O}$ .



Figur 3.10:  $^1\text{H}$ -NMR-spekter av forbindelse 10 i  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  med tilsatt  $\text{D}_2\text{O}$ , utsnitt av aromatområdet.

### 3.4 Konklusjon

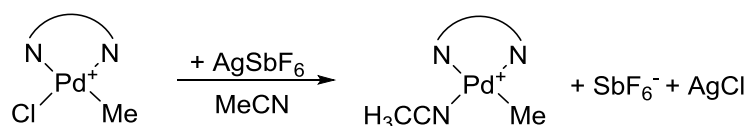
Komplekset  $\text{AuMe}(\text{OTf})(\text{tpy})$  (**9**) ble syntetisert ved hjelp av den nye synteseruten (Skjema 3.2). Tidligere var kompleks **9** rapportert syntetisert fra  $\text{AuClMe}(\text{tpy})$  der  $\text{AuClMe}(\text{tpy})$  ikke var tilgjengelig i særlig gode utbytter.<sup>[60]</sup> Ved hjelp av den nye synteseruten til Langseth ble forløperen  $\text{AuBrMe}(\text{tpy})$  **7** syntetisert ved høyere utbytter,<sup>[4]</sup> og kompleks **9** er dermed lettere tilgjengelig enn tidligere rapportert.

Den nye forbindelsen  $\text{AuPh}(\text{OTf})(\text{tpy})$  **10** ble syntetisert med godt utbytte ved hjelp av den nye synteseruten (Skjema 3.2). Omkrystalliseringen av  $\text{AuPh}(\text{OTf})(\text{tpy})$  **10** må gjøres inert. Dersom omkrystalliseringen gjøres i nærvær av luft vil det vannkoordinerte komplekset dannes istedenfor komplekset der triflat er bundet til gull.

## Kapittel 4: Syntese og karakterisering av kationiske Au(III)-komplekser

### 4.1 Bakgrunn

Etter syntesen av forbindelsen  $\text{AuMe}(\text{OTf})(\text{tpy})$  (**9**) samt den nye forbindelsen  $\text{AuPh}(\text{OTf})(\text{tpy})$  (**10**) (Kapittel 3) var det ønskelig å forsøke å syntetisere nye Au(III)-komplekser ved å benytte andre sølvsalter enn  $\text{AgOTf}$ . Sølvsalter brukes ofte til å fjerne et halid fra metallkomplekset for å generere et åpent koordinasjonssete. Når et sølvsalt med et ukoordinerende anion benyttes til å fjerne et halid må produktet ofte stabiliseres med en svakt koordinerende ligand.<sup>[76]</sup> Eksempler på svakt koordinerende ligander er MeCN, DMSO og pyridin.<sup>[57]</sup> MeCN blir ofte brukt til å fange produkter og danne addukter med MeCN bundet til metallet.<sup>[76-77]</sup> Figur 4.1 viser koordinering av MeCN til et Pd-kompleks.<sup>[76]</sup>



Skjema 4.1: Syntese av et kationisk Pd-kompleks med det ukoordinerende  $\text{SbF}_6^-$  som anion.<sup>[76]</sup>

For syntesene beskrevet i dette kapittelet blir sølvsaltene  $\text{AgBF}_4$  og  $\text{AgPF}_6$  brukt til å generere et kationisk Au(III)-kompleks.  $\text{BF}_4^-$  og  $\text{PF}_6^-$  har vist seg å koordinere til metallkomplekser og det er derfor mer passende å beskrive disse anionene som «svakt koordinerende anioner» istedenfor «ukordinerende anioner».<sup>[57, 78]</sup>

## 4.2 Resultater og diskusjon

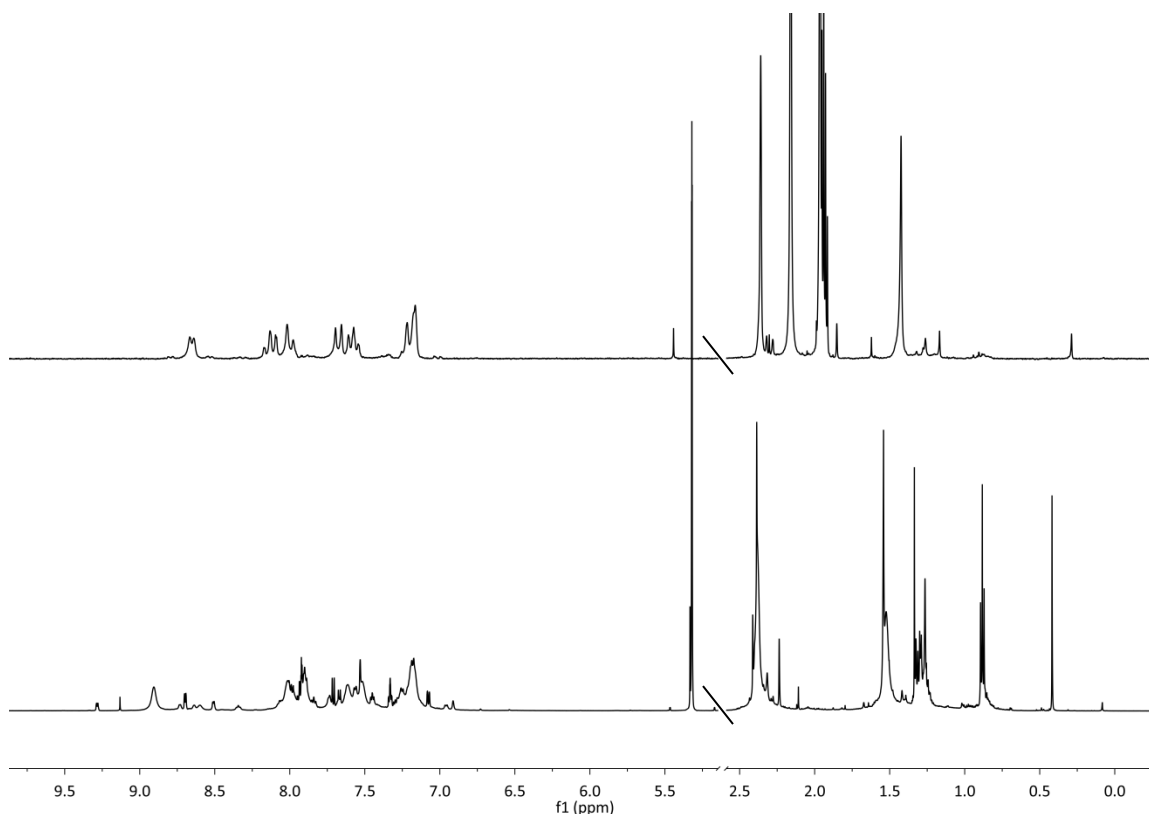
### 4.2.1 Syntese av $\text{AuMe}(\text{NCMe})(\text{tpy})^+ \text{BF}_4^-$ (**11a**)

Det første forsøket på en reaksjon mellom  $\text{AuBrMe}(\text{tpy})$  (**7**) og  $\text{AgBF}_4$  ble utført på samme måte som syntesen av kompleksene  $\text{AuMe}(\text{OTf})(\text{tpy})$  (**9**) og  $\text{AuPh}(\text{OTf})(\text{tpy})$  (**10**).  $\text{AgBF}_4$  ble tilsatt en løsning av  $\text{AuBrMe}(\text{tpy})$  (**7**) i  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  og reaksjonsblandingen ble rørt ved romtemperatur i 2 d.  $\text{AgBF}_4$  var lite løselig i  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , men håpet var at  $\text{AgBF}_4$  var løselig nok til å kunne få en utfelling av  $\text{AgBr}$  og at dette dermed var med på å drive reaksjonen videre. Protonet i 6-posisjon kommer ved 9.53 ppm for forbindelse **7**. Ved fjerning av bromidet ved hjelp av Ag skifter protonet i 6-posisjon til en lavere ppm verdi, typisk 8.5-8.8 ppm. Dersom protonet i 6-posisjon endrer seg til en lavere ppm verdi er dette ofte en god indikasjon på at ønsket reaksjon har funnet sted. Ved undersøkelse av produktet ved hjelp av  $^1\text{H}$ -NMR ble det observert en endring for protonet i 6-posisjon. Spekteret inneholdt i midlertid mange urenheter og det var derfor vanskelig å trekke noen klare konklusjoner på hva som hadde skjedd.

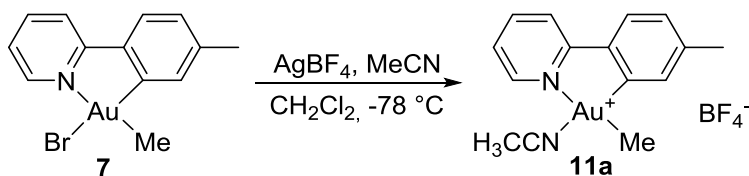
Som diskutert i avsnitt 4.1 er det vanlig å tilsette svakt koordinerende ligander til kationiske komplekser for å fange eller stabilisere produktet. Det ble derfor forsøkt å gjøre syntesen i MeCN.  $\text{AgBF}_4$  hadde god løselighet i MeCN, men uheldigvis var ikke  $\text{AuBrMe}(\text{tpy})$  (**7**) like løselig i MeCN. Det ble forsøkt å varme på blandingen av **7** og MeCN, uten at dette hjalp noe for løseligheten til **7**. I neste synteseforsøk ble både MeCN og  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  benyttet som løsningsmidler. **7** ble først løst i  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , og en løsning av  $\text{AgBF}_4$  i MeCN ble tilsatt løsningen av **7**. Umiddelbar utfelling ble observert noe som indikerte at ønsket reaksjon hadde skjedd. Etter filtrering ble produktet undersøkt ved hjelp av  $^1\text{H}$ -NMR.  $^1\text{H}$ -NMR-spekteret viste at protonet i 6-posisjon på tpy-liganden hadde skiftet til en lavere ppm verdi.  $^1\text{H}$ -NMR-spekteret viste også at det var mange urenheter tilstede i produktblandingen. Reaksjonen ble gjentatt, men denne gangen ble løsningen av  $\text{AgBF}_4$  i MeCN tilsatt løsningen av **7** på et tørris-acetonbad ( $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ) i håp om å redusere mengden biprodukter.  $\text{AgBF}_4$  ble i tillegg tilsatt i et overskudd ( $> 2.0$  ekv).

Reaksjonsblandingen ble rørt ved  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  i ca. 5 min, og ble deretter fjernet fra tørris/acetonbadet og rørt i ca. 10 min til løsningen var romtemperert. Under oppvarmingen til romtemperatur gikk reaksjonsblandingen fra å være mørk grå til og bli lys grå, og en gradvis utfelling ble observert. Den resulterende løsningen ble kanylefiltrert til en klar, fargeløs løsning. Figur 4.1 viser forskjellen mellom syntesen gjort ved romtemperatur med 1 ekv  $\text{AgBF}_4$  (nederste spekteret) og syntesen gjort ved  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  med 2 ekv  $\text{AgBF}_4$  (øverste spekteret). Figur 4.1 viser at mengden biprodukter tydelig ble redusert når reaksjonen ble utført ved  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  og et overskudd av  $\text{AgBF}_4$  ble tilsatt. Kontrolleksperimenter ble gjennomført for å sjekke om det var lavere temperatur eller overskudd av  $\text{AgBF}_4$  som var årsaken til renere produkt. Kontrolleksperimentene viste at reaksjonen som ble utført ved  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  og med et overskudd av  $\text{AgBF}_4$  var renere enn reaksjonen som ble utført ved  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  med 1 ekv  $\text{AgBF}_4$  og reaksjonen som ble utført i romtemperatur med 2 ekv  $\text{AgBF}_4$ . Videre syntese av **11a** ble derfor gjort ved  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  med et overskudd av  $\text{AgBF}_4$ . Skjema 4.2 viser synteseruten for kompleks **11a** fra **7**.





Figur 4.1: Stabilede  $^1\text{H}$ -NMR-spektre som viser forskjell mellom syntese gjort i romtemperatur med 1 ekv  $\text{AgBF}_4$  og ved  $-78^\circ\text{C}$  med  $> 2$  ekv  $\text{AgBF}_4$ . Det nederst spekteret er tatt opp i  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  mens det øverste spekteret er tatt opp i  $\text{MeCN-}d_3$ . Merk at spekteret er kuttet horisontalt.



Skjema 4.2: Syntese av **11a** fra **7**.

#### 4.2.2 Opparbeiding av $\text{AuMe}(\text{NCMe})(\text{tpy})^+ \text{BF}_4^-$ **11a**

De første synteseforsøkene av **11a** ble gjort på en liten skala ( $< 15$  mg). Fjerning av løsningsmidler ble i starten gjort ved hjelp av en rotavapor. Da  $^1\text{H}$ -NMR viste spektere med urenheter, ble fjerning av løsningsmidler gjort ved hjelp av vakuumløse i håp om at eventuelle urenheter fra de ytre omgivelsene skulle bli eliminert. Det viste seg, som diskutert i Avsnitt 4.2.1, at mengden urenheter kunne reduseres ved å tilsette et overskudd av  $\text{AgBF}_4$  i MeCN ved  $-78^\circ\text{C}$ . Dersom produktet etter opparbeiding ble tørket

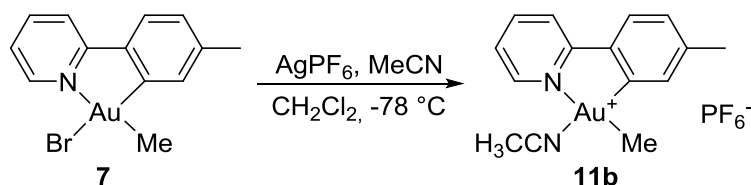
på vakuumlinsen over en lengre periode endret produktet farge fra å være lys grå til og bli lys brun.  $^1\text{H}$ -NMR-spekteret viste tydelig at produktet hadde dekomponert. Trolig blir MeCN-liganden fjernet under en lengre periode på vakuumlinsen noe som fører til en dekomponering av produktet. I de videre syntesene ble fjerning av løsningsmidler derfor gjort ved hjelp av rotavapor som viste seg å ikke ha negative effekter over kort tid.

Det viste seg at **11a** ikke var særlig løselig i  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Opparbeidingen av **11a** ble først gjort ved å fjerne løsningsmidlene MeCN og  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  for deretter og løse produktet delvis opp i  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  og filtrere bort AgBr ved hjelp av en kanyelfiltrering. Når syntesene ble gjort på liten skala ble det antatt at det uløste stoffet som var igjen i kolben etter kanyelfiltreringen var AgBr samt ureagert  $\text{AgBF}_4$ . Når syntesene ble skalert opp ble det tydelig at selve produktet ikke var særlig løselig i  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Produktet ble derfor løst i MeCN før AgBr ble filtrert fra. Løseligheten til produktet i MeCN var god og alt produktet gikk over i løsningen.

Bruk av MeCN under opparbeidingen førte til at også overskuddet av  $\text{AgBF}_4$  ble med over i løsningen. Fjerning av overskuddet med  $\text{AgBF}_4$  skulle vise seg å ikke være så enkelt som først antatt. Produktet ble forsøkt omkrystallisert ved å konsentrere produktet løst i MeCN for deretter å legge et lag  $\text{Et}_2\text{O}$  forsiktig oppå løsningen. Produktet felte ut som fine partikler som ikke sank til bunnen av kolben, og var dermed vanskelig å separere var løsningsmiddelet. Omkrystallisering med pentan istedenfor  $\text{Et}_2\text{O}$  gav ingen utfelling. Produktet ble deretter forsøkt ekstrahert ved hjelp av en Soxlet-ekstraksjon med  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  som løsningsmiddel. Soxlet-ekstraksjon er en god måte å ekstrahere faste stoffer på, og stoffer som har lav løselighet i et løsningsmiddel kan ekstraheres dersom ekstraksjonen pågår over en lengre periode.<sup>[79]</sup> Soxlet-ekstraksjonen førte i midlertidig til en dekomponering av forbindelsen **11a**.  $\text{AgBF}_4$  ble forsøkt felt ut av løsningen ved å tilsette NaCl, men ingen synlig utfelling ble registrert. På grunn av tidsbegrensninger ble det ikke gjort flere forsøk på å fjerne  $\text{AgBF}_4$  fra **11a**. Siden **11a** ikke ble isolert er det ikke gitt noe utbytte for denne reaksjonen.

### 4.2.3 Syntese av og $\text{AuMe}(\text{NCMe})(\text{tpy})^+ \text{PF}_6^-$ (**11b**)

Syntesen av  $\text{AuMe}(\text{NCMe})(\text{tpy})^+ \text{PF}_6^-$  (**11b**) ble gjort på samme måte som syntesen av **11a**. Skjema 4.3 viser synteseruten for kompleks **11b** fra **7**.



Skjema 4.3: Syntese av **11b** fra **7**

En løsning av  $\text{AgPF}_6$  i  $\text{MeCN}$  ble tilsatt en løsning av **7** i  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  på et tørris-acetonbad ( $-78^\circ\text{C}$ ). Løsningen ble rørt i ca. 5 min ved  $-78^\circ\text{C}$ , og ble deretter varmet opp til romtemperatur. Under oppvarming gikk løsningen fra å være mørk grå til lys grå, og en gradvis utfelling ble observert. Som for produkt **11a** ble ikke produkt **11b** isolert da det ikke ble funnet en god måte å fjerne overskudd  $\text{AgPF}_6$  ble funnet. Det er følgelig ikke gitt noe utbytte for **11b**.

## 4.3 Karakterisering

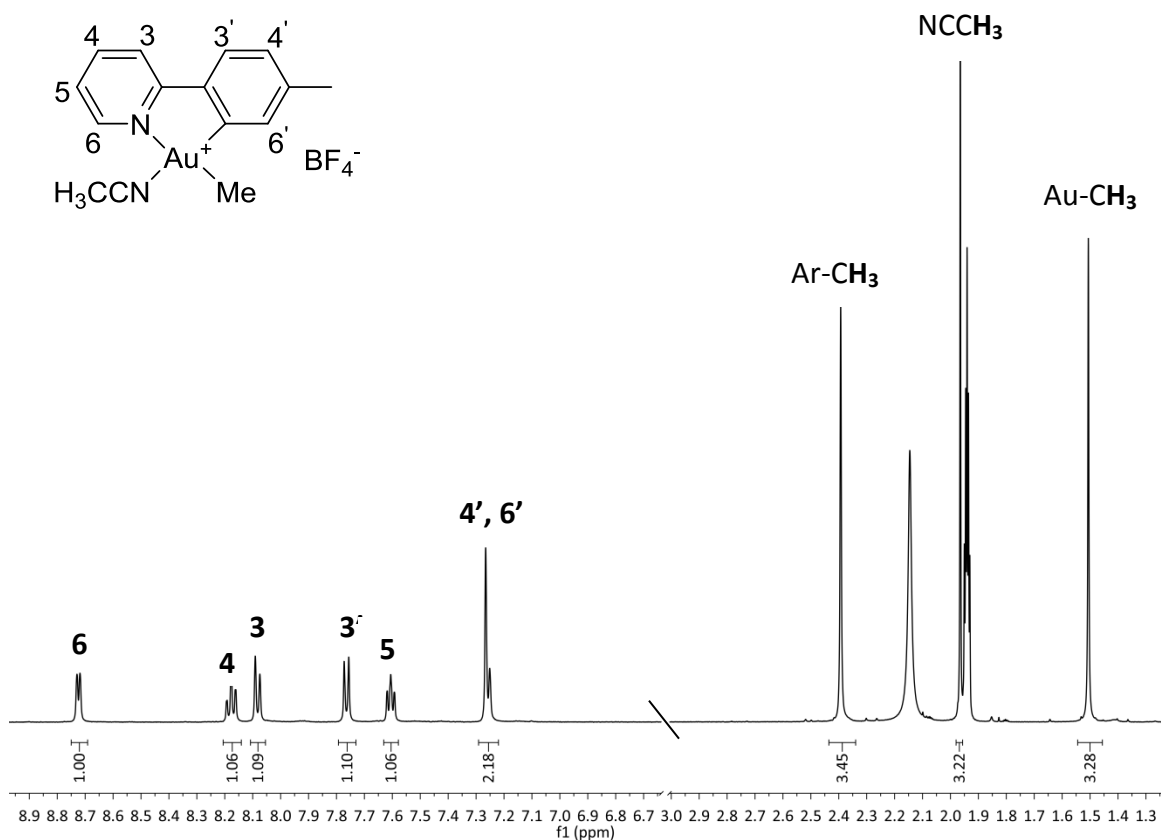
### 4.3.1 Karakterisering av $\text{AuMe}(\text{NCMe})(\text{tpy})^+ \text{BF}_4^-$ (**11a**)

$\text{AuMe}(\text{NCMe})(\text{tpy})^+ \text{BF}_4^-$  (**11a**) ble karakterisert ved hjelp av NMR-spektroskopi, MS og énkrystall røntgendiffraksjon. Alle spektroskopiske data er gitt i Appendiks.  $^1\text{H}$ -NMR-spekteret og  $^{13}\text{C}$ -NMR-spekteret er i tillegg gitt i Kapittel 7 Eksperimentelt. Krystaller til énkrystall røntgendiffraksjon ble grodd ved hjelp av sakte diffusjon mellom en konsentrert løsning av produktet i  $\text{MeCN}$ , og  $\text{Et}_2\text{O}$ . Krystallene grodd til énkrystall røntgendiffraksjon ble også brukt til fullkarakteriseringen av **11a**. Krystallene ble benyttet fordi **11a** med  $\text{AgBF}_4$  gav dårlig oppløsning i NMR-spektrene, og spesielt  $^{13}\text{C}$ -NMR-spekteret og 2D-spektrene gav lite informasjon.

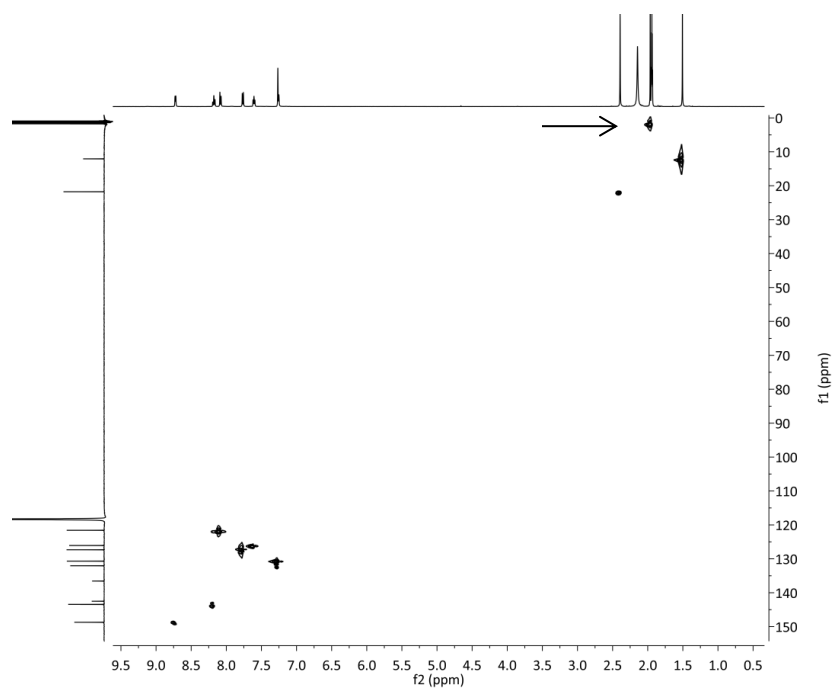
Tilordningen av protonene i kompleks **11a** ble gjort ved hjelp av  $^1\text{H}$ -NMR, COSY og NOESY. Figur 4.2 viser  $^1\text{H}$ -NMR-spekteret med tilordning av signalene. I NOESY spekteret

sees en kobling mellom protonet i 6'-posisjon på tpy-liganden og Me-gruppen festet til Au. Ingen korrelasjon mellom protonet i 6-posisjon på tpy-liganden og MeCN-liganden ble registrert. Metylgruppen til MeCN-liganden ved 1.97 ppm kommer nærme løsningsmiddeltoppen til MeCN- $d_3$  ved 1.94 ppm. Dette var noe overraskende da det var forventet at den koordinerte MeCN-liganden ville komme ved en høyere ppm verdi sammenliknet med fri MeCN. Fri MeCN i MeCN- $d_3$  kommer ved 1.96 ppm.<sup>[80]</sup> Krysskobling i HSQC (Figur 4.3) bekreftet i midlertidig at signalet ved 1.97 ppm ikke var fri MeCN, men MeCN koordinert til gull. Pilen indikerer koblingen mellom protonene og karbonet på CH<sub>3</sub>-gruppen til MeCN. En slik krysskobling hadde ikke blitt observert for fri MeCN.

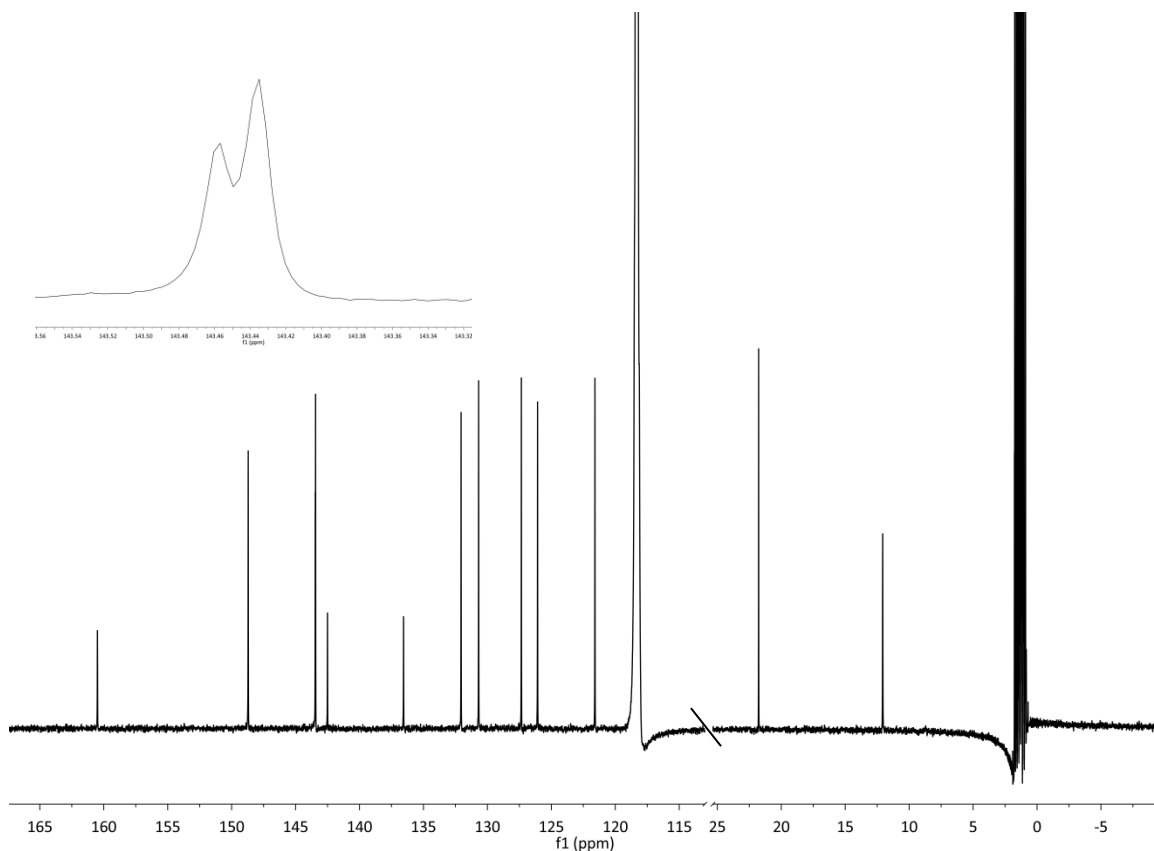
Tilordningen av karbonene i kompleks **11a** ble gjort ved hjelp av <sup>13</sup>C-NMR, HSQC og H2BC. Det kvarternære karbonet på MeCN-liganden ble ikke observert i <sup>13</sup>C-NMR-spekteret (Figur 4.4). Det ble heller ikke observert noen krysskobling mellom protonene på CH<sub>3</sub>-gruppen i MeCN-liganden og det manglende kvarternære karbonet i H2BC-spekteret. Dette karbonet ligger trolig gjemt under løsningsmiddeltoppen til MeCN- $d_3$  ved 118.3 ppm.



Figur 4.2: <sup>1</sup>H-NMR-spekter av 11a. Merk at spekteret er kuttet horisontalt for å øke lesbarheten. Spekteret er tatt opp i MeCN-*d*<sub>3</sub>.

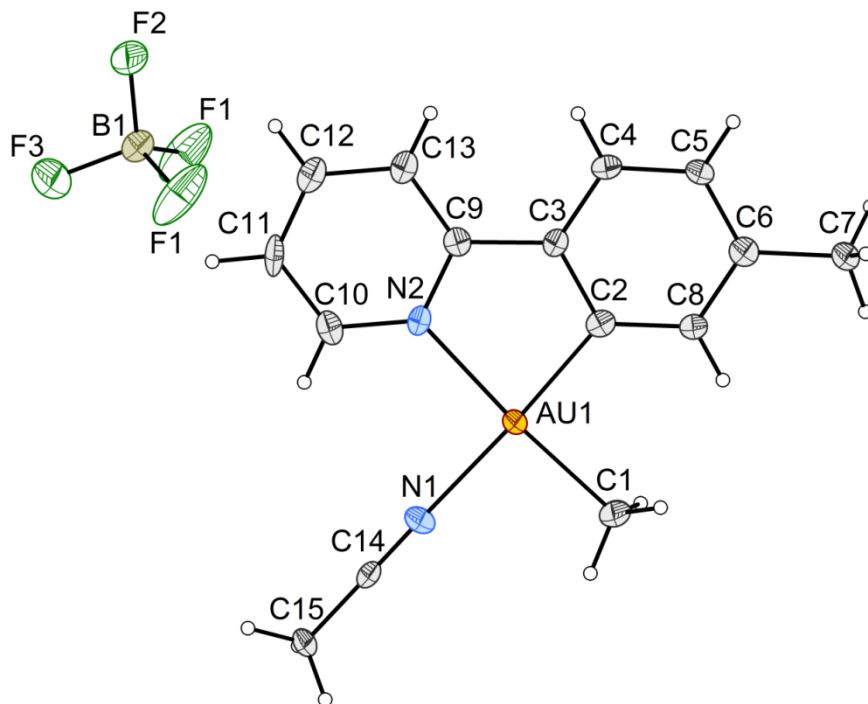


Figur 4.3: HSQC-spekter av 11a. Krysskoblingen er indikert med en pil.



**Figur 4.4:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-spekter av **11a**. Spekteret er kuttet horisontalt for å øke lesbarheten.

$^{13}\text{C}$ -NMR-spekteret i Figur 4.4 viser tydelig 12 distinkte karboner. Karbonet til  $\text{CH}_3$ -gruppen i acetonitril ligger under løsningsmiddeltoppen ved 1.33 ppm, som vist i HSQC-spekteret i Figur 4.3. Det kvarternære karbonet i MeCN-liganden ligger trolig under løsningsmiddeltoppen ved 118.3 ppm. To av karbonene har veldig lik ppm-verdi som indikert i Figur 4.4. Krystallstrukturen til forbindelse **11a** kan sees i Figur 4.5. Tabell 4.1 viser utvalgte bindingslengder og bindingsvinkler for forbindelse **11a**.

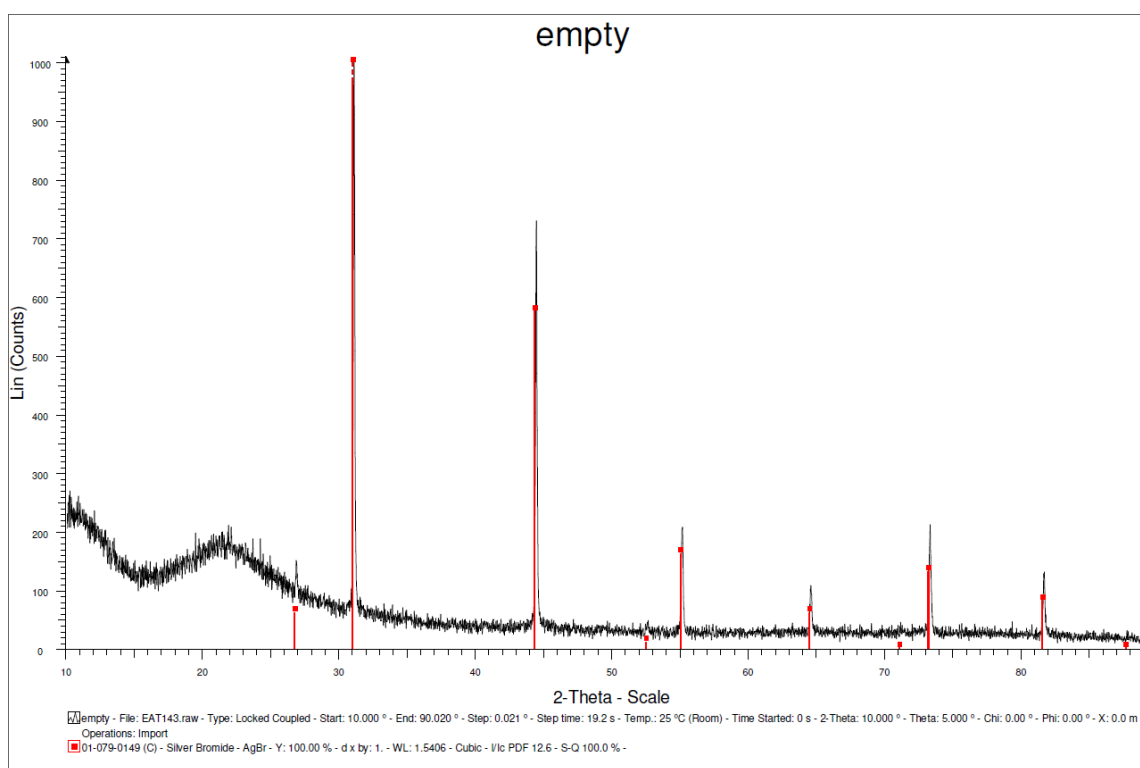


Figur 4.5: Diamond tegning av forbindelse 11a. Ellipsoider ved 50% sannsynlighet.

Tabell 4.1: Utvalgte bindingslengder og bindingsvinkler for kompleks 11a.

Binding	Bindingslengde (Å)	Binding	Bindingsvinkel (°)
N(2)-Au(1)	2.113 (4)	C(9)-N(2)-Au(1)	112.8 (3)
Au(1)-C(2)	2.003 (5)	N(2)-Au(1)-C(2)	82.1 (2)
Au(1)-N(1)	2.089 (4)	Au(1)-C(2)-C(3)	112.0 (4)
Au(1)-C(1)	2.048 (6)	C(2)-Au(1)-C(1)	93.6 (2)
N(1)-C(14)	1.144 (7)	N(2)-Au(1)-N(1)	94.85 (18)
C(15)-C(14)	1.428 (7)	N(1)-Au(1)-C(1)	89.4 (2)
N(2)-C(10)	1.341 (7)	C(10)-N(2)-Au(1)	127.0 (4)
N(2)-C(9)	1.351 (7)	C(10)-N(2)-C(9)	120.2 (5)
		Au(1)-C(2)-C(8)	128.2 (4)
		C(1)-Au(1)-N(2)	175.8 (2)
		C(2)-Au(1)-N(1)	177.0 (2)

Under oppvarming til romtemperatur ved syntesen av forbindelse **11a** kan det observeres en gradvis utfelling av AgBr. For å få bekreftet at det utfelte materialet var AgBr ble pulveret undersøkt ved hjelp av pulverrøntgendiffraksjon. Figur 4.6 viser det målte diffraktogrammet (svart) versus AgBr fra databasen (rød).<sup>[81]</sup> Pulverdiffraktogrammet viste god overenstemmelse med diffraktogrammet fra databasen, og det ble konkludert med at det utfelte materialet fra reaksjonen var AgBr.

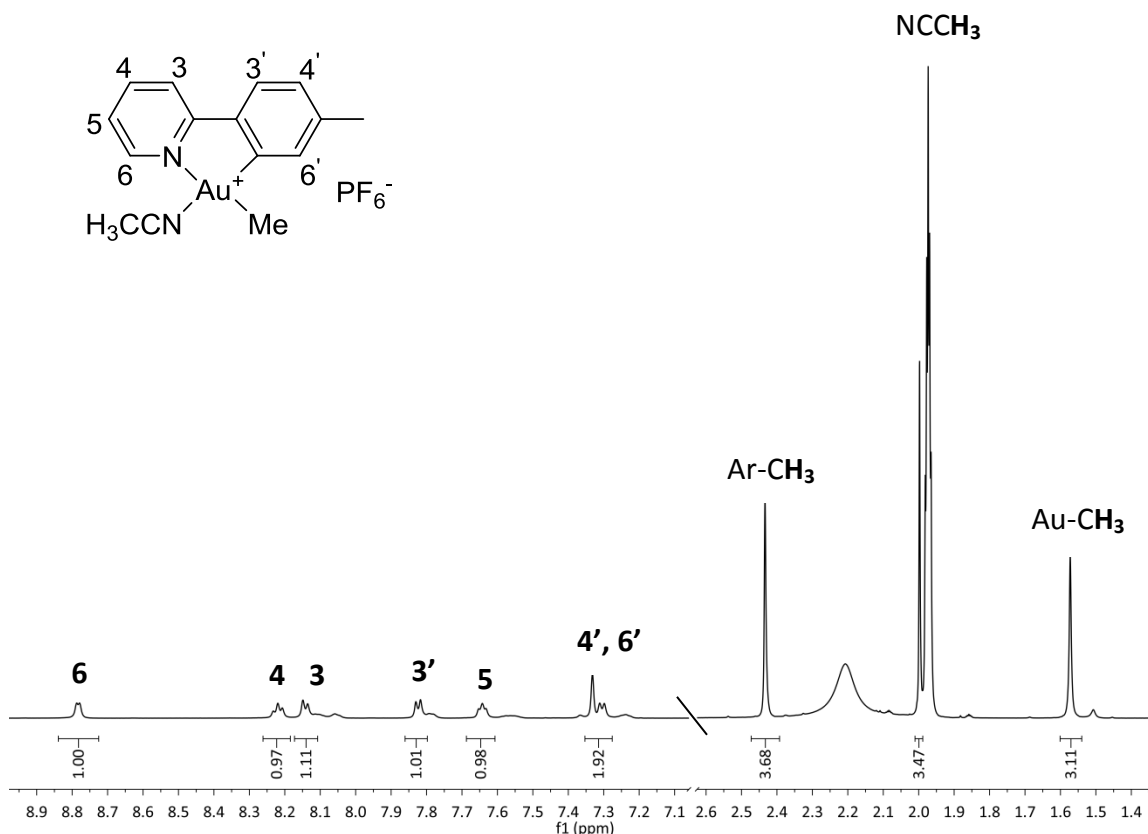


Figur 4.6: Pulverdiffraktogram av AgBr dannet i syntesen av forbindelse **11a**.

#### 4.3.2 Karakterisering av $\text{AuMe}(\text{NCMe})(\text{tpy})^+ \text{PF}_6^-$ (**11b**)

Karakteriseringen av forbindelse **11b** ble kun gjort ved hjelp av  $^1\text{H}$ -NMR, MS og pulverdiffraktometri. Det ble ikke prioritert å gro krystaller til énkrystall røntgendiffraksjon da det for oss ikke var interessant å studere forskjellene mellom  $\text{AuMe}(\text{NCMe})(\text{tpy})^+$  og de to anionene  $\text{PF}_6^-$  og  $\text{BF}_4^-$ .  $^1\text{H}$ -NMR ble derfor tatt opp med  $\text{AgBF}_4$  tilstede i løsningen, og dette påvirket kvaliteten på spekteret (Figur 4.7).

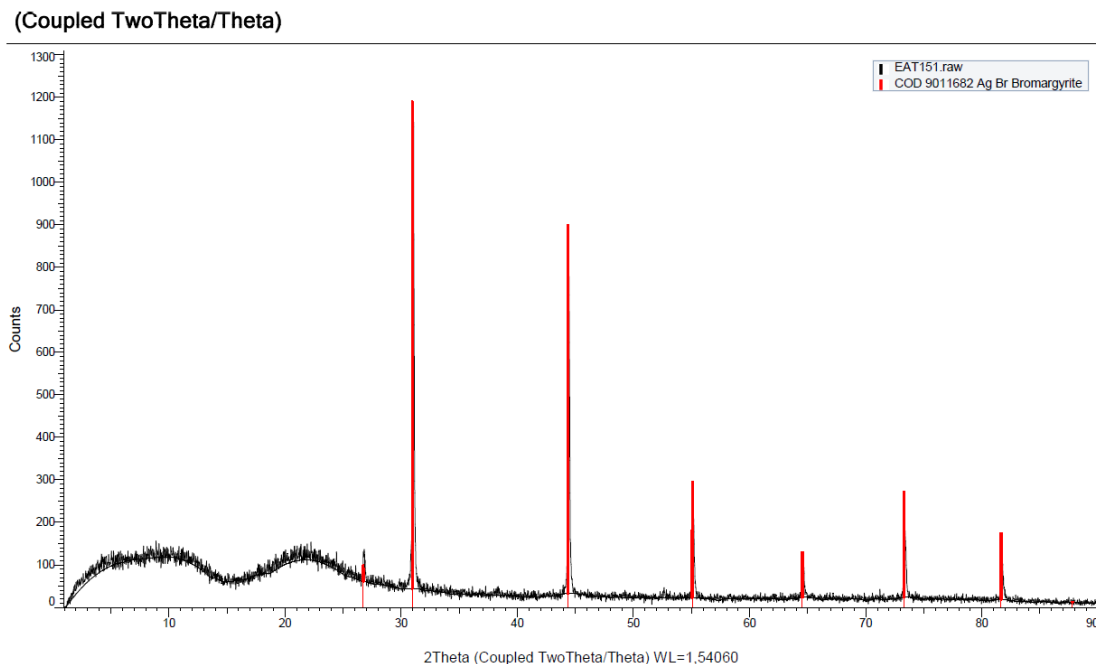




Figur 4.7:  $^1\text{H}$ -NMR-spekter til forbindelse **11b** i  $\text{MeCN-}d_3$ . Merk at spekteret er kuttet horisontalt for å øke lesbarheten.

Siden  $\text{AgBF}_4$  var tilstede i løsningen til **11b** ble det ikke forbindelsen karakterisert ved hjelp av 2D-spekter og  $^{13}\text{C}$ -spekter. Forsøk på opptak av  $^{13}\text{C}$ -NMR-spekter gav bare noen få signaler som det var vanskelig å trekke konklusjoner ut av. Tilordningen i  $^1\text{H}$ -NMR-spekteret til **11b** ble derfor basert på fullkarakteriseringen til forbindelse **11a**.

Det utfelte materialet fra syntesen av **11b** ble undersøkt ved hjelp av pulverdiffraktometri, og som for **11a** viste pulverdiffraktogramet at det utfelte materialet var  $\text{AgBr}$  (Figur 4.8). Ut ifra pulverdiffraktogrammet og  $^1\text{H}$ -NMR-spekteret er det sannsynlig at produktet **11b** er  $\text{AuMe}(\text{NCMe})(\text{tpy})^+ \text{PF}_6^-$ .



Figur 4.8: Pulverdiffraktogram av AgBr dannet i syntesen av forbindelse 11b.

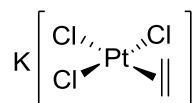
#### 4.4 Konklusjon

De nye kationiske Au(III)-kompleksene  $\text{AuMe}(\text{NCMe})(\text{tpy})^+\text{BF}_4^-$  (**11a**) og  $\text{AuMe}(\text{NCMe})(\text{tpy})^+\text{PF}_6^-$  (**11b**) ble syntetisert og karakterisert. Optimalisering av syntesen viste at sølvsaltene  $\text{AgBF}_4$  og  $\text{AgPF}_6$  måtte tilsettes i et overskudd, samt at tilsetningen måtte skje ved  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  for å få et renest mulig produkt. Dessverre var ikke produktene **11a** og **11b** løselig i  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , og dette gjorde opparbeidingen av forbindelsene vanskelig. Det lyktes ikke å isolere **11a** og **11b**.

## Kapittel 5: Formell innsetting av eten

### 5.1 Bakgrunn

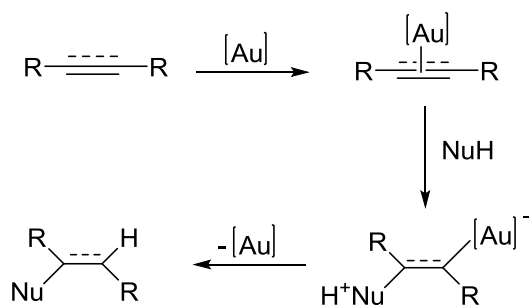
Det første metallorganiske komplekset ble syntetisert i 1827 av Zeise.<sup>[21]</sup> Komplekset  $\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)^-\text{K}^+$ , som senere ble kalt Zeises salt, ble syntetisert fra en reaksjon mellom  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  med  $\text{EtOH}$ .<sup>[57]</sup> Først på 1950-tallet ble det ved hjelp av røntgenkrystallografi bekreftet at komplekset inneholdt et koordinert etylen (Figur 5.1).<sup>[82]</sup>



Figur 5.1: Zeises salt,  $\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)^-\text{K}^+ + \text{H}_2\text{O}$ .<sup>[82]</sup>

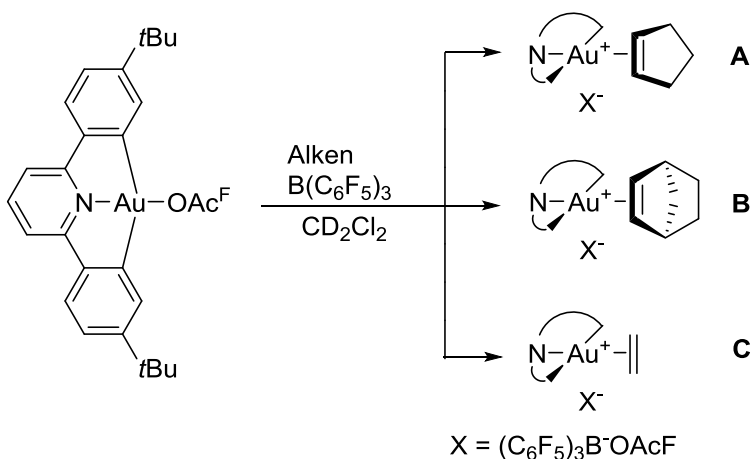
De første eksemplene på alkener koordinert til Au(I) kom på 1960-tallet.<sup>[83]</sup> Hüttel var en av de første som publiserte flere artikler der en rekke alkener samt acetylenderivater ble koordinert til Au(I).<sup>[84-87]</sup> Strukturell informasjon for Au(I)-alkenkomplekser er i midlertidig begrenset.<sup>[88]</sup> Den første krystalstrukturen av et Au(I)-alken kompleks ble publisert i 1987,<sup>[89]</sup> mens den første strukturen der etylen er koordinert til Au(I) kom i 2007.<sup>[88]</sup> Au(III)-alkenkomplekser har vist seg å være vanskeligere å syntetisere sammenliknet med Au(I)-alkenforbindelser. Flere forsøk på å syntetisere Au(III)-alkenforbindelser har blitt gjort, men forsøkene førte til reduksjon av Au(III) til Au(I), eller metallisk gull.<sup>[83]</sup>

Au(III)-komplekser har blitt brukt som katalysatorer i en rekke organiske transformasjoner, som for eksempel nukleofil addisjon til en C-C dobbel- eller trippelbinding. Mekanistisk sett kan dette lettest rasjonaliseres ved at gullkatalysatoren interagerer med  $\pi$ -systemet til substratet i det første steget i den katalytiske syklusen.<sup>[6, 83]</sup> Skjema 5.1 viser nukleofil addisjon katalysert av et Au(III)-kompleks.<sup>[6]</sup> Selv om Au(III)  $\pi$ -komplekser har blitt foreslått som intermediat i flere katalytiske sykler<sup>[3, 6]</sup> har, inntil nylig, ingen Au(III)  $\pi$ -komplekser blitt isolert eller karakterisert. I 2013 rapporterte to grupper, uavhengig av hverandre, om syntese av Au(III)-alkenkompleks.<sup>[90-91]</sup>



Skjema 5.1: Nukleofil addisjon katalysert av et Au(III)-kompleks. Det første steget viser koordinering av Au(III)-komplekset til  $\pi$ -systemet.<sup>[6]</sup>

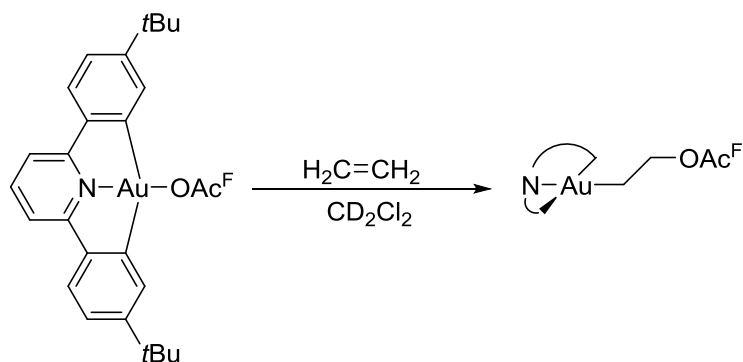
Bochmann *et al.* brukte et Au(III)-kompleks med et C<sup>N</sup>^C ligandsystem til å syntetisere en serie Au(III)-alkenkomplekser.<sup>[90]</sup> C<sup>N</sup>^C ligandsystemet har en stabiliserende effekt på Au(III)-komplekset, og er med på å beskytte Au(III) mot reduksjon til Au(I). Skjema 5.2 viser synteseruten til tre forskjellige Au(III)-alkenkomplekser med henholdsvis syklopenten (**A**), norbornen (**B**) og eten (**C**) koordinert til Au(III).



Skjema 5.2: Synteseruten til Bochmann *et al.* for syntese av Au(III)-alkenkomplekser.<sup>[90]</sup>

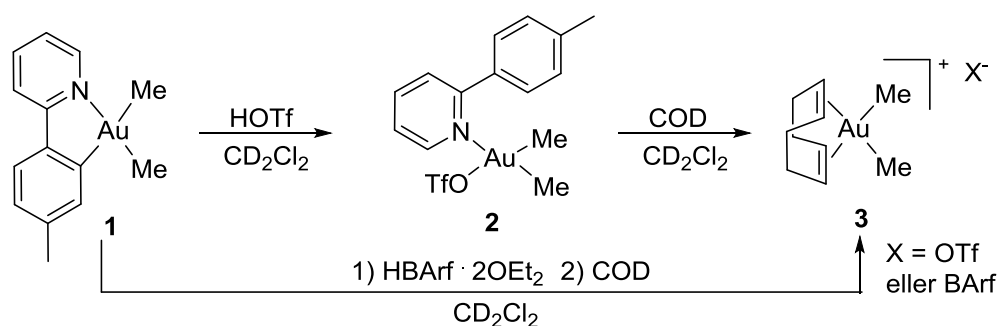
I løsnings er Au(III)-alkenkomplekset **A** stabilt ved 0 °C, **B** ved 20 °C og **C** ved -20°C. De isolerte kompleksene var stabile i luft ved romtemperatur i flere timer. Bochmann *et al.* klarte ikke å gro krystaller som var egnet til énkrystall røntgendiffraksjon for de tre Au(III)-alkenkompleksene. Dersom B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> ikke ble tilsatt til reaksjonen ble et helt

annet produkt observert. Istedenfor koordinering av alkenet til å gi et Au(III)-alkenkomplekse ble en innsetting av eten i Au-O bindingen observert. Skjema 5.3 viser synteseskjemaet for syntesen av det eteninnsatte produktet. Reaksjonen ble gjort ved romtemperatur i CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> over en periode på 1-3 døgn.



Skjema 5.3: Formell eteninsetting.

Kort tid etter Bochmann *et al.* rapporterte om syntesen av de første Au(III)-alkenkompleksene publiserte Langseth *et al.* fra vår forskningsgruppe en artikkel som viste den første krystallstrukturen av et Au(III)-alkenkompleks noensinne.<sup>[91]</sup> Skjema 5.4 viser reaksjonsskjemaet til komplekset ((cod)AuMe<sub>2</sub><sup>+</sup>)(OTf).<sup>[91]</sup>

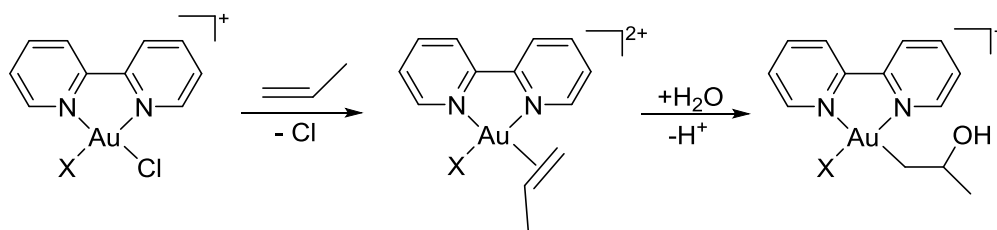


Skjema 5.4: Reaksjonsskjema for Au(III)-syklooktadienkomplekset.<sup>[91]</sup>

Au(III)-alkenkomplekset til Langseth kunne bli generert fra **2** ved å tilsette 1,5-syklooktadien (COD) ved -78 °C for deretter og varme reaksjonsblandingen sakte til 0 °C. Det var i midlertidig vanskelig å gro krystaller fra **3**(OTf) da omkrystallisering i stedet førte til isolering av biproduktet (tpyH<sub>2</sub>)<sup>+</sup>(OTf). Kompleks **3** ble derfor generert ved å

utføre protonolysen av **1** med HBarf ved -78 °C etterfulgt av tilsetning av COD. Krystaller av produktet ble isolert, og énkrySTALL røntgendiffraksjon viste krystallstrukturen til **3**(BArf).

Funksjonalisering av alkener har stor praktisk verdi, men det finnes få eksempler på funksjonalisering av alkener med Au(III).<sup>[63]</sup> Bochmann *et al.* har vist innsetting av eten i en Au-O binding (Skjema 5.3).<sup>[90]</sup> I tillegg har Atwood *et al.* vist, på et støkiometrisk nivå, dannelse av (β-hydroksyalkyl)Au(III)-komplekser under eten- eller propenatmosfære fra ulike Au(III)-komplekser løst i vann.<sup>[92]</sup> Skjema 5.5 viser reaksjonen mellom et Au(III)-kompleks og propen.



Skjema 5.5: Dannelse av et (β-hydroksypropyl)Au(III)-kompleks.<sup>[92]</sup>

## 5.2 Resultater og diskusjon

### 5.2.1 Katalytisk testing av Au(OCOCF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(tpy) (**6**) og AuMe(OTf)(tpy) (**7**)

Inspirert av artikkelen til Atwood *et al.* ønsket vi å undersøke om en eventuell reaksjon mellom eten og H<sub>2</sub>O kunne katalyseres av kompleksene Au(OCOCF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(tpy) (**6**) og AuMe(OTf)(tpy) (**7**) til å gi etanol som produkt. Den katalytiske testingen av kompleksene **6** og **7** ble utført på SINTEF i samarbeid med Eirin Langseth. Tabell 5.1 viser seks ulike standardløsninger som ble lagd med kompleksene **6** og **7**. Løsningsmidlene som ble benyttet var TFE, nitrometan, aceton og metanol. Årsaken til at akkurat disse løsningsmidlene ble valgt var på grunn av polaritet til løsningsmidlene samt at en eventuell dannelse av etanol kunne bli observert ved hjelp av <sup>1</sup>H-NMR uten

overlappende signaler. Kompleksene **6** og **7** ble løst i det aktuelle løsningsmiddelet (12 mL) og H<sub>2</sub>O (10.75 µL) ble tilsatt. Katalysatormengden av kompleksene **6** og **7** var 10 mol%.

**Tabell 5.1: Oversikt over standardløsningene**

Standard-løsning	Gullkompleks	Mengde	H <sub>2</sub> O	Løsningsmiddel
<b>1</b>	AuMe(OTf)(tpy)	31.2 mg	10.75 µL	Trifluoretanol
<b>2</b>	AuMe(OTf)(tpy)	33.2 mg	10.75 µL	Nitrometan
<b>3</b>	AuMe(OTf)(tpy)	31.2 mg	10.75 µL	Aceton
<b>4</b>	AuMe(OTf)(tpy)	32.9 mg	10.75 µL	Metanol
<b>5</b>	Au(OCOCF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (tpy)	35.6 mg	10.75 µL	Trifluoretanol
<b>6</b>	Au(OCOCF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (tpy)	36.5 mg	10.75 µL	Metanol

4 x 2 mL av hver av de seks standardløsningene ble pipettert over i en reaktor med totalt 24 brønner. Tabell 5.2 viser en oversikt over de ulike løsningene i reaktoren. For bilder av reaktoren, se Appendiks. Tallene indikerer hvilken standardløsning som ble benyttet. Hver av de seks standardløsningene ble utsatt for fire ulike etylentrykk; 5, 10, 15 eller 20 bar. Trykkene er indikert med bokstaver. Reaktoren ble påsatt risting, og stod under etentrykk ved 50 °C i 3 d. Etter endt reaksjonstid ble løsningene analysert ved hjelp av <sup>1</sup>H-NMR. For å kunne låse og shimme prøven ble et kapillærrør med benzen-*d*<sub>6</sub> satt ned i NMR-røret. Ut ifra <sup>1</sup>H-NMR-spektrene kunne det ikke observeres noen endringer for kompleks **7** i noen av løsningsmidlene. Spektrene vil derfor ikke bli vist her, men er å finne i Appendiks. Ut ifra tidligere resultater (Kapittel 3) er H<sub>2</sub>O mest sannsynlig bundet til **7** fremfor triflat.

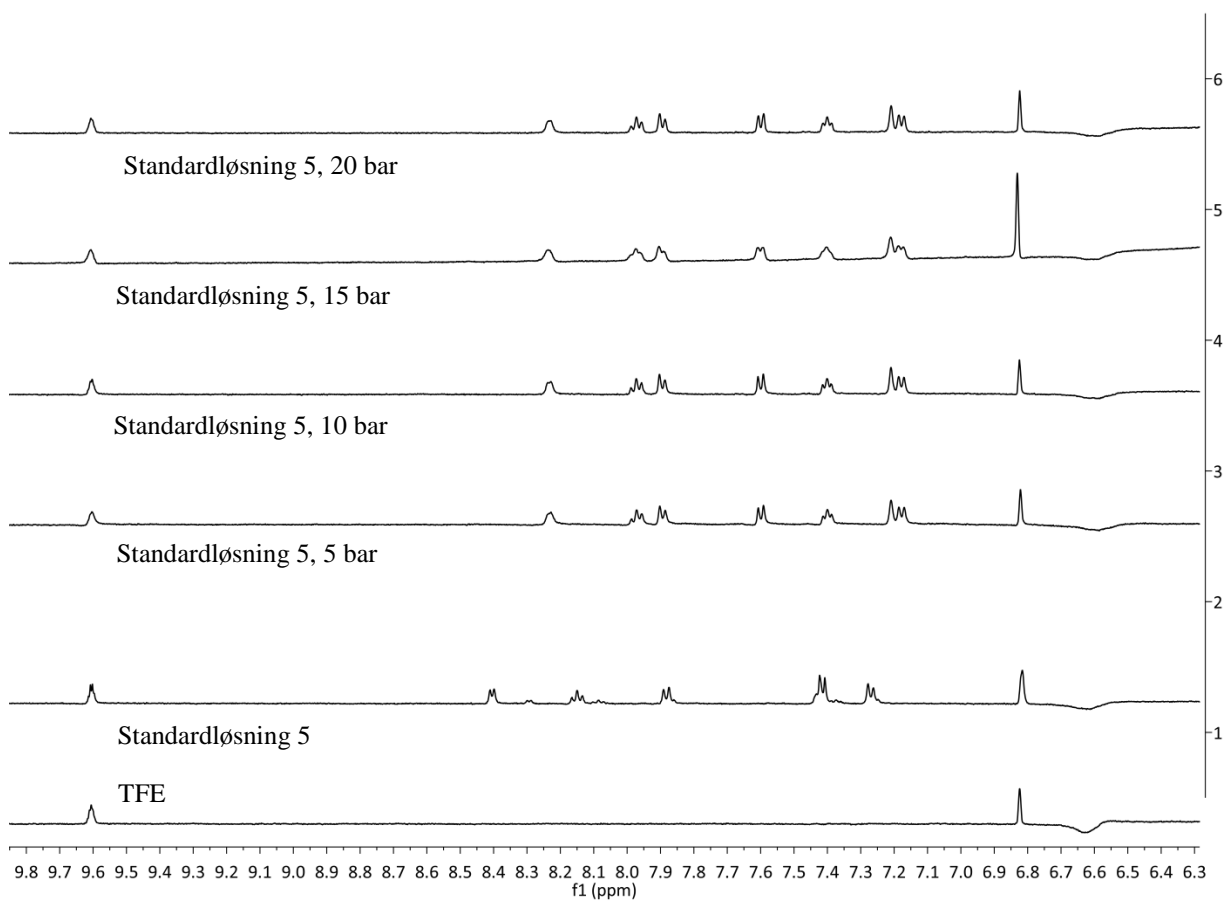
**Tabell 5.2: Oversikt over reaktoren**

Trykk	Standardløsninger					
<b>5 bar (A)</b>	A1	A2	A3	A4	A5	A6
<b>10 bar (B)</b>	B1	B2	B3	B4	B5	B6
<b>15 bar (C)</b>	C1	C2	C3	C4	C5	C6
<b>20 bar (D)</b>	D1	D2	D3	D4	D5	D6

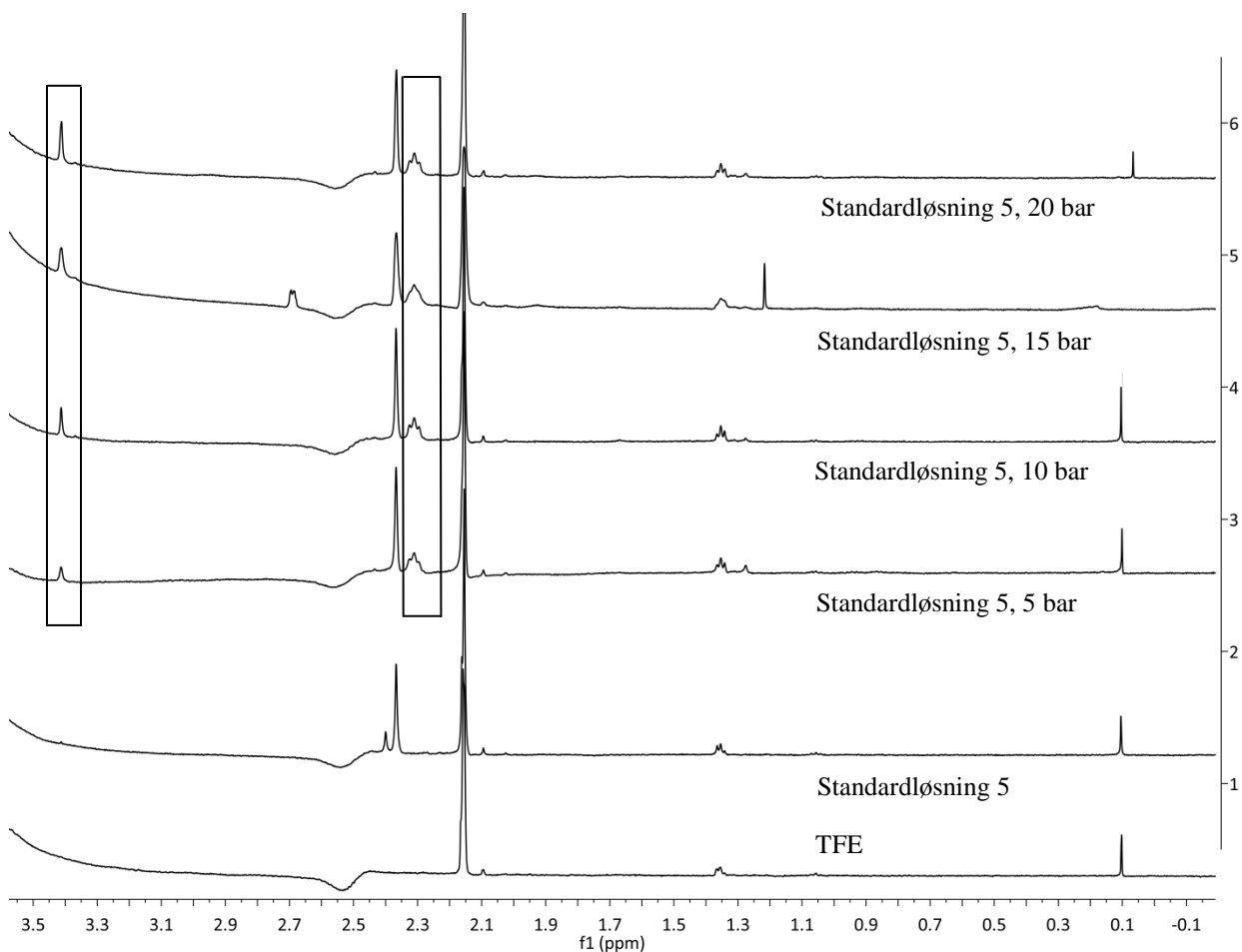
For kompleks **6** ble det observert endringer i  $^1\text{H}$ -NMR spekteret både i TFE og i metanol. Figur 5.2 viser utsnitt av aromatområdet for kompleks **6** i TFE (standardløsning 5). Ut ifra  $^1\text{H}$ -NMR-spekteret kan det observeres en signifikant endring i aromatområdet etter at standardløsning 5 har blitt utsatt for eten. Aromatområdet er inntakt, men signalene har flyttet på seg og et annet splittingsmønster kan observeres. Standardløsning 5 (ikke utsatt for eten) gir to spesier i aromatområdet, men hovedspesien ser ut til å være kompleks **6**. Hovedsignalene observeres ved 8.41 (d), 8.15 (dd), 7.88 (d), 7.45-7.38 (m) og 7.29-7.24 (m) ppm. Etter at løsningen har blitt utsatt for 5 bar eten observeres kun en hovedspesie ved 8.23 (s), 7.97 (dd), 7.89 (d), 7.60 (d), 7.40 (dd), 7.23-7.15 (m). Standardløsningene som ble utsatt for 10, 15 og 20 bar viser de samme endringene. Endringene som observeres i Figur 5.2 er derfor ikke avhengig av et stort etentrykk for å kunne skje, da endringene allerede observeres ved 5 bar.

Figur 5.3 viser endringene i alifatområdet. Ut ifra de stablede spektrene kan det observeres en ganske tydelig endring før og etter standardløsning 5 har blitt utsatt for eten. En singlett vokser fram ved 3.41 ppm, mens en triplett kan observeres ved 2.31 ppm. De nye signalene er markert med en boks i Figur 5.3. Etanol vises som en triplett og en kvartett ved henholdsvis 1.22 og 3.71 ppm i TFE.<sup>[80]</sup> De rapporterte skiftene til etanol sammen med endringene i aromatområdet gav grunn til å tro at de nye toppene i alifatområdet ikke var etanol. Ut i fra de observerte endringene i spektrene samt Atwood *et al.* sin artikkel (Skjema 5.5),<sup>[92]</sup> var det grunn til å tro det har skjedd en formell innsetting av eten til  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$  (**6**) istedenfor en katalytisk dannelselse av etanol.



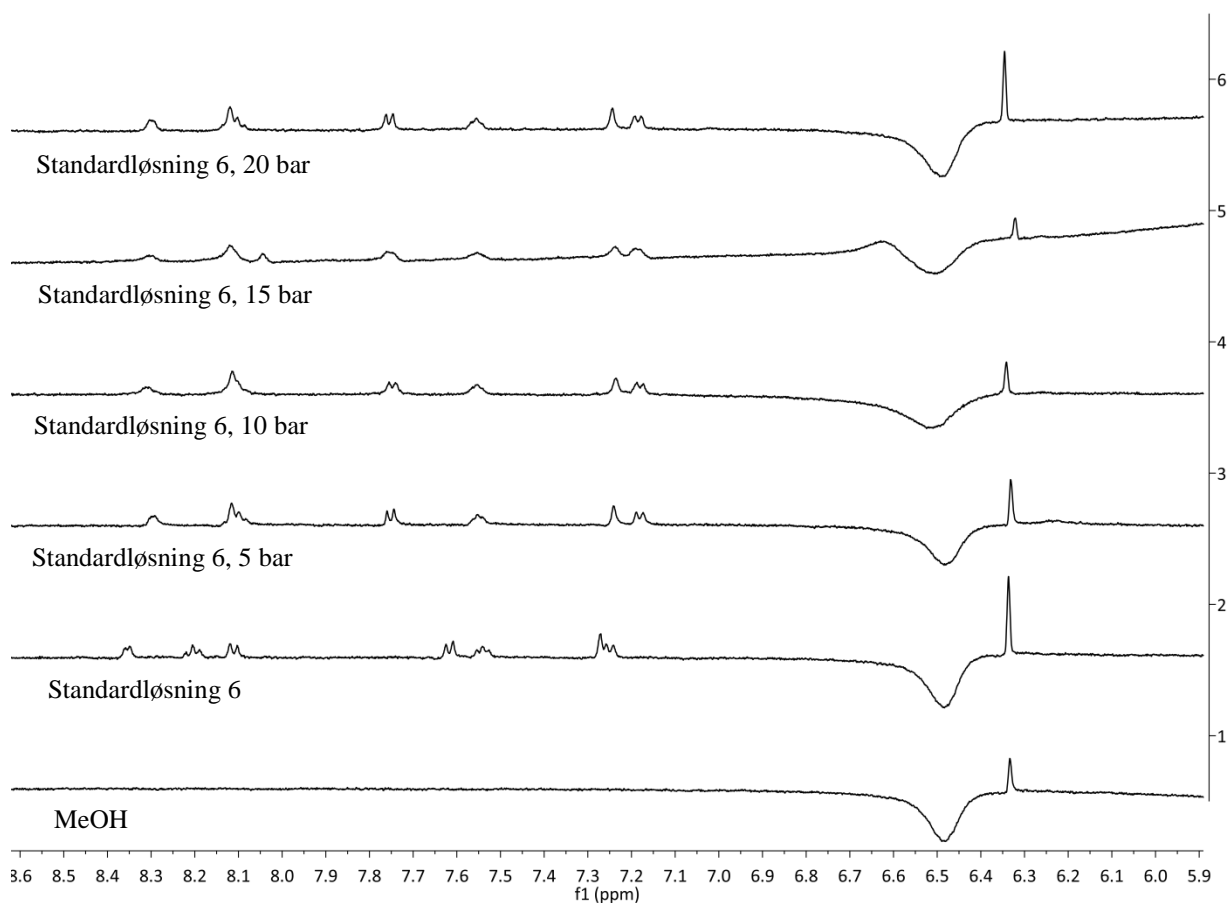


**Figur 5.2:** Stablet  $^1\text{H}$ -NMR-spekter av TFE, standardløsning 5 ( $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$  (6) i trifluoretanol) samt A5, B5, C5 og D5, utsnitt av aromatområdet.



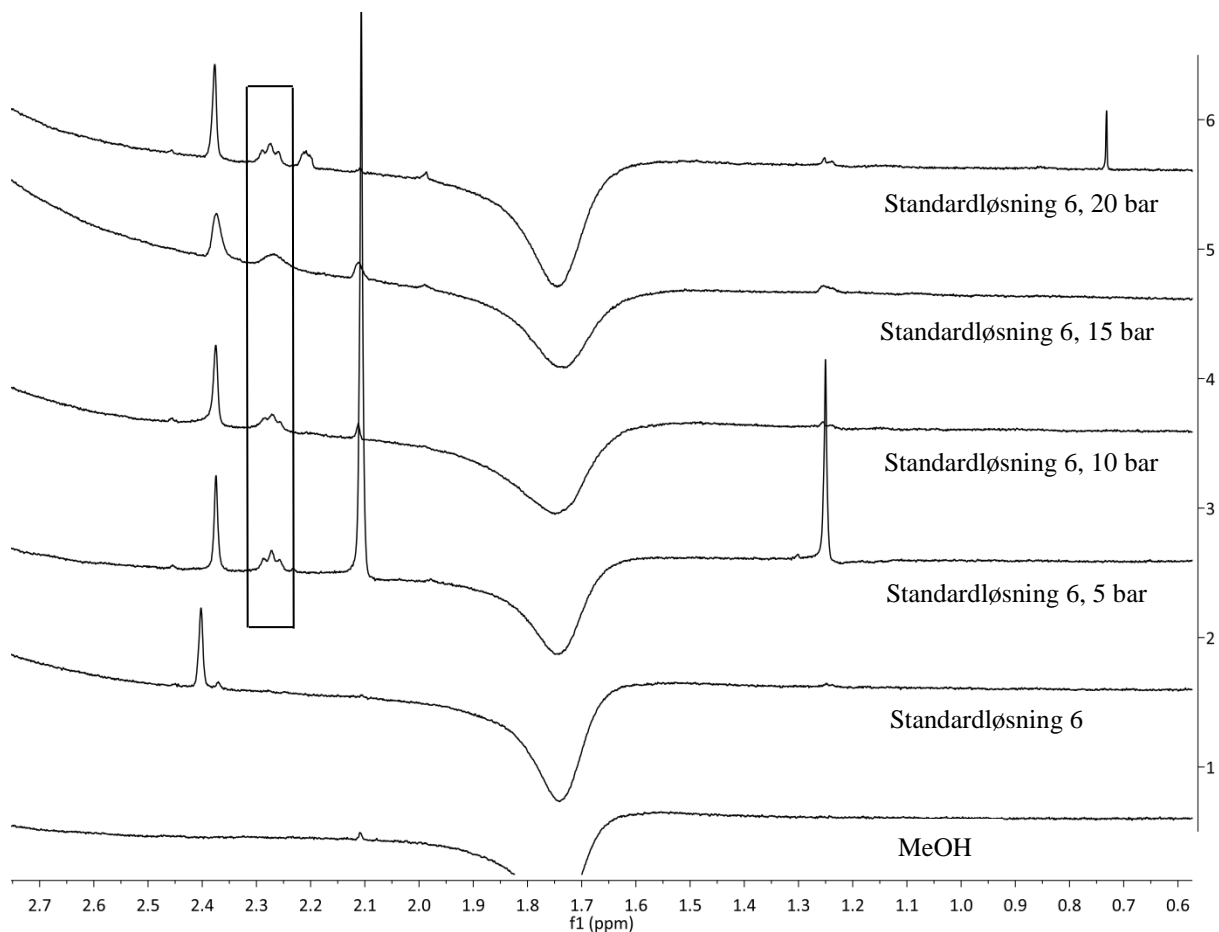
**Figur 5.3:**  $^1\text{H}$ -NMR- av TFE, standardløsning 5 ( $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$  (**6**) i trifluoretanol) samt A5, B5, C5 og D5, utsnitt av alifatområdet.

Figur 5.4 viser utsnitt av aromatområdet for forbindelse **6** i metanol (standardløsning 6). Det kan også her observeres endringer i aromatområdet selv om endringene ikke er så tydelige som for standardløsning 5. Standardløsning 6 gir ett spesie i løsning. Signalene til standardløsning 6 (ikke utsatt for eten) kommer ved 8.35 (d), 8.20 (dd), 8.11 (d), 7.62 (d), 7.57-7.51 (m) og 7.28-7.22 (m) ppm. Etter at løsningen har blitt utsatt for 5 bar etentrykk kommer signalene ved 8.29 (s), 8.14-8.07 (m), 7.74 (d), 7.58-7.53 (m), 7.24 (s) og 7.18 (d) ppm. Standardløsningene som ble utsatt for 10, 15 og 20 bar viser de samme endringene som for standardløsningen som ble utsatt for 5 bar.



**Figur 5.4:**  $^1\text{H}$ -NMR-spekter av metanol, standardløsning 6 ( $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$  (**6**) i metanol) samt A6, B6, C6 og D6, utsnitt av aromatområdet.

Figur 5.5 viser utsnitt av alifatområdet for standardløsning 6. Det kan observeres en ny triplett ved 2.27 ppm. Tripletten er markert med en svart boks i Figur 5.5. Dette signalet likner veldig på tripletten i Figur 5.3, og trolig har det også her skjedd en formell innsetting av eten til  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$  (**6**). Singletten som kunne observeres for standardløsning 5 i Figur 5.3 kan ikke sees i Figur 5.5, og ligger trolig gjemt under signalet til metanol ved 3.31 ppm.

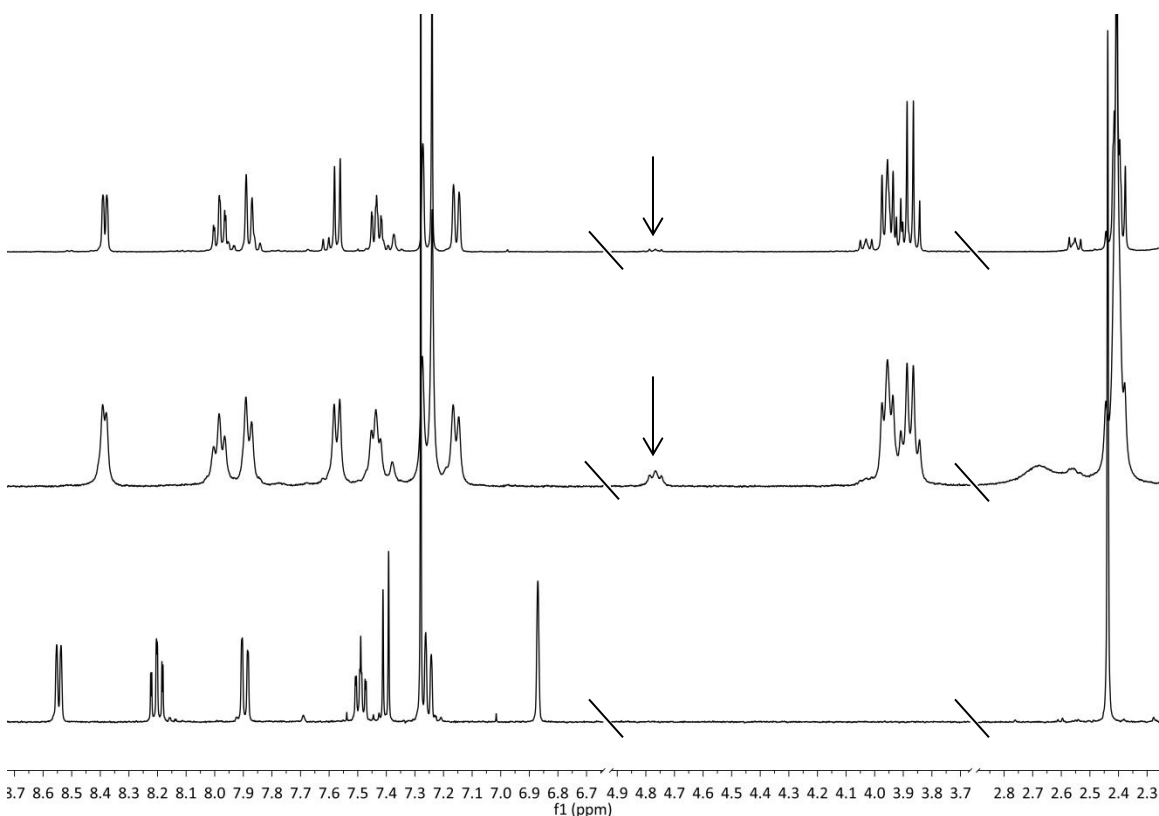


Figur 5.5:  $^1\text{H}$ -NMR-spekter av metanol, standardløsning 6 ( $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$  (**6**) i metanol) samt A6, B6, C6 og D6, utsnitt av alifatområdet.

### 5.2.2 Syntese av $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3)(\text{tpy})$ (**12**) og $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCF}_3)(\text{tpy})$ (**13**)

Den katalytiske testingen viste ingen tegn på katalytisk aktivitet for kompleksene  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)(\text{tpy})$  (**6**) og  $\text{AuMe}(\text{OTf})(\text{tpy})$  (**9**). Ut i fra katalytiske testingen samt artikkelen fra Atwood *et al.*,<sup>[92]</sup> var hypotesen at det hadde skjedd en formell eteninnsetting til kompleks **6**. Det var derfor ønskelig å utforske disse resultatene nærmere.  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$  (**6**) ble løst i TFE og eten ble boblet gjennom reaksjonsblandingen ved atmosfæretrykk. Reaksjonen rørte ved romtemperatur i 1.5 t, og reaksjonsblandingen

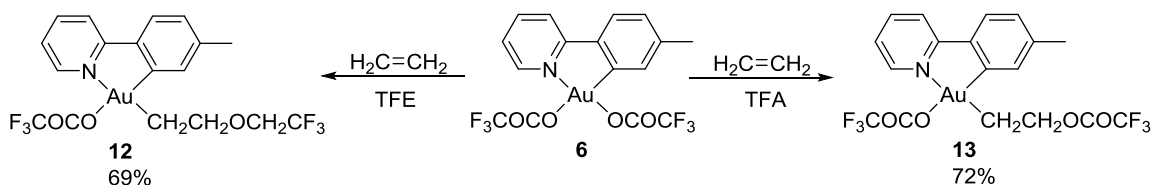
gikk gradvis fra gul til fargeløs i løpet av reaksjonstiden. Figur 5.6 viser det stablede spekteret fra reaksjonen. Startmaterialet **6** sees nederst i spekteret, mens spekteret i midten viser produktet etter 1.5 t reaksjonstid. Et lite signal kunne observeres ved 4.78 ppm, og produktet ble rørt i TFE ved romtemperatur over natt uten etengass. Det øverste spekteret i Figur 5.6 viste at signalet ved 4.78 ppm fortsatt var tilstede, men at mengden hadde blitt redusert.



**Figur 5.6:** Stabledt <sup>1</sup>H-NMR-spekter av forbindelse **12** i CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Forbindelse **13** er indikert med piler. Spekteret er kuttet horisontalt for å øke lesbarheten.

Undersøkelser gjort av Eirin Langseth viste at hovedproduktet i Figur 5.6 var Au(OCOCF<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)(tpy) (**12**) mens det lille signalet ved 4.78 ppm stammet fra Au(OCOCF<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCOCF<sub>3</sub>)(tpy) (**13**). I de videre syntesene av **12** ble reaksjonstiden økt til 2 t, og kun en mindre mengde av **13** ble observert i spektrene.

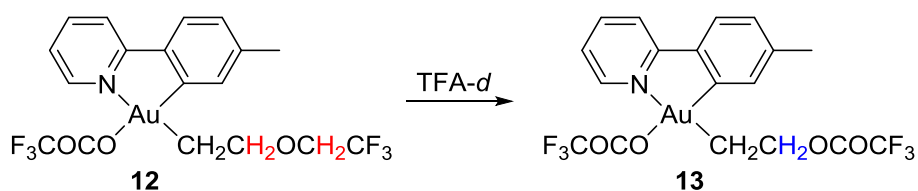
Dersom reaksjonen ble gjort i TFA istedenfor TFE var **13** det eneste observerte produktet. Reaksjonen ble gjort på samme måte som i TFE ved å la reaksjonen røre ved romtemperatur i 2 t. Reaksjonsblandingen gikk fra gul til fargeløs i løpet av 5 min. Skjema 5.6 viser synteseskjemaet for produktene **12** og **13**.



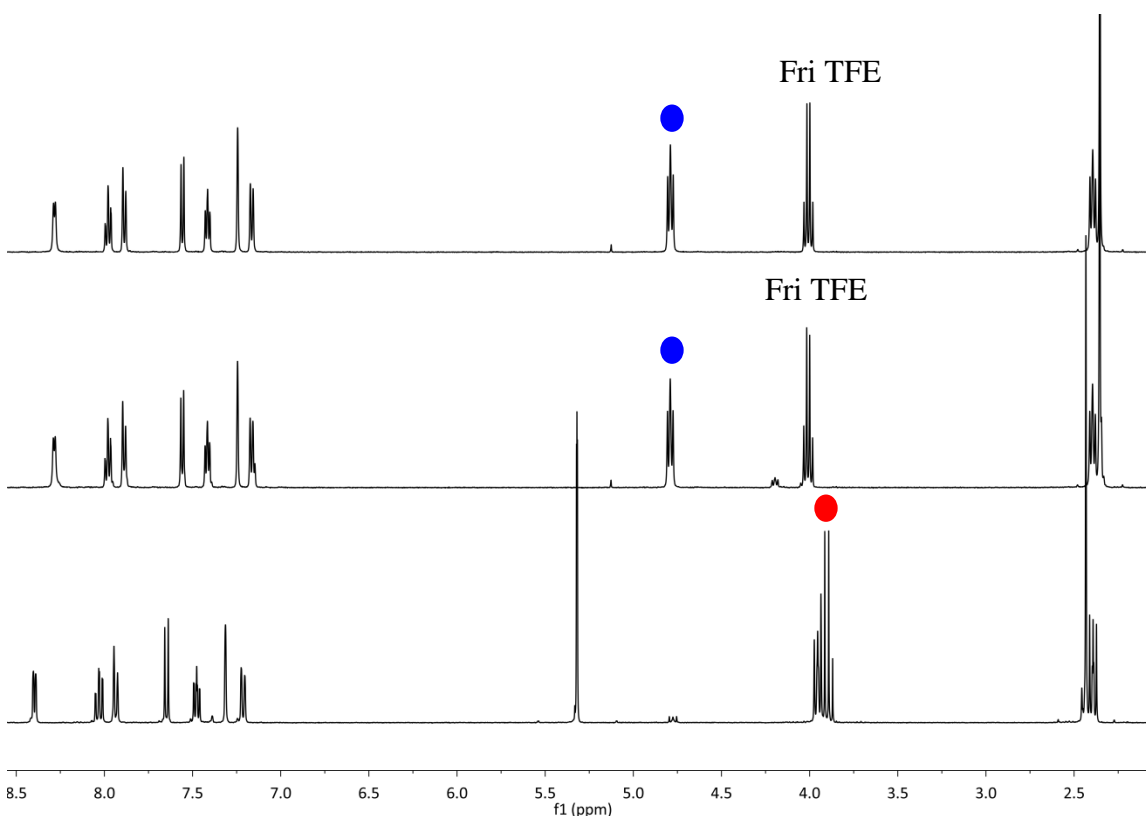
**Skjema 5.6: Syntese av forbindelse 12 og 13 fra forbindelse 6. Løsningsmiddelet avgjør hvilket produkt som blir dannet.**

Det er verdt å nevne at syntesen av forbindelsene **12** og **13** gav gode utbytter på tross av at startmaterialet **6** var syntetisert fra  $\text{Au}(\text{OH})_3$ . Forbindelse **6** syntetisert fra  $\text{Au}(\text{OH})_3$  gav store problemer for den videre syntesen av de alkylerte  $\text{Au}(\text{III})$ -kompleksene (diskutert i Kapittel 2), men ingen problemer ble observert ved syntese av forbindelse **12** og **13**. En av grunnene til dette kan være at Grignardreagensene er veldig sensitive for urenheter og gir uønskede biprodukter fra sidereaksjoner mens innsettingsreaksjonen med eten er mer robust mot disse urenhetene og gir selektivt de ønskede produktene **12** og **13** uten dannelse av uønskede biprodukter.

Når eten ble boblet gjennom en løsning av **6** i TFE var hovedproduktet forbindelse **12**. Dannelsen av **12** som hovedprodukt istedenfor **13** fikk oss til å lure på om reaksjonen kunne være reversibel.<sup>[63]</sup> Dette ble undersøkt ved å løse produktene **12** og **13** opp i henholdsvis TFA-*d* og TFE-*d*<sub>3</sub>. Skjema 5.7 og Figur 5.7 viser *in situ* fremstillingen av **13** fra **12**. Det nederste spekteret i Figur 5.7 er forbindelse **12** i  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ . Det midterste og det øverste spekteret viser dannelsen av kompleks **13**. Det midterste spekteret ble tatt opp umiddelbart etter tilsetningen av TFA-*d*, mens det øverste spekteret ble tatt opp etter ca. 5 min.



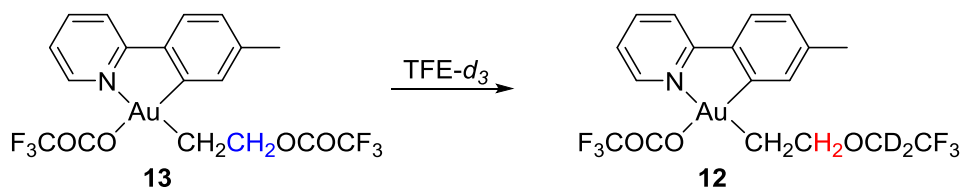
Skjema 5.7: *In situ* fremstilling av 13 fra forbindelse 12.



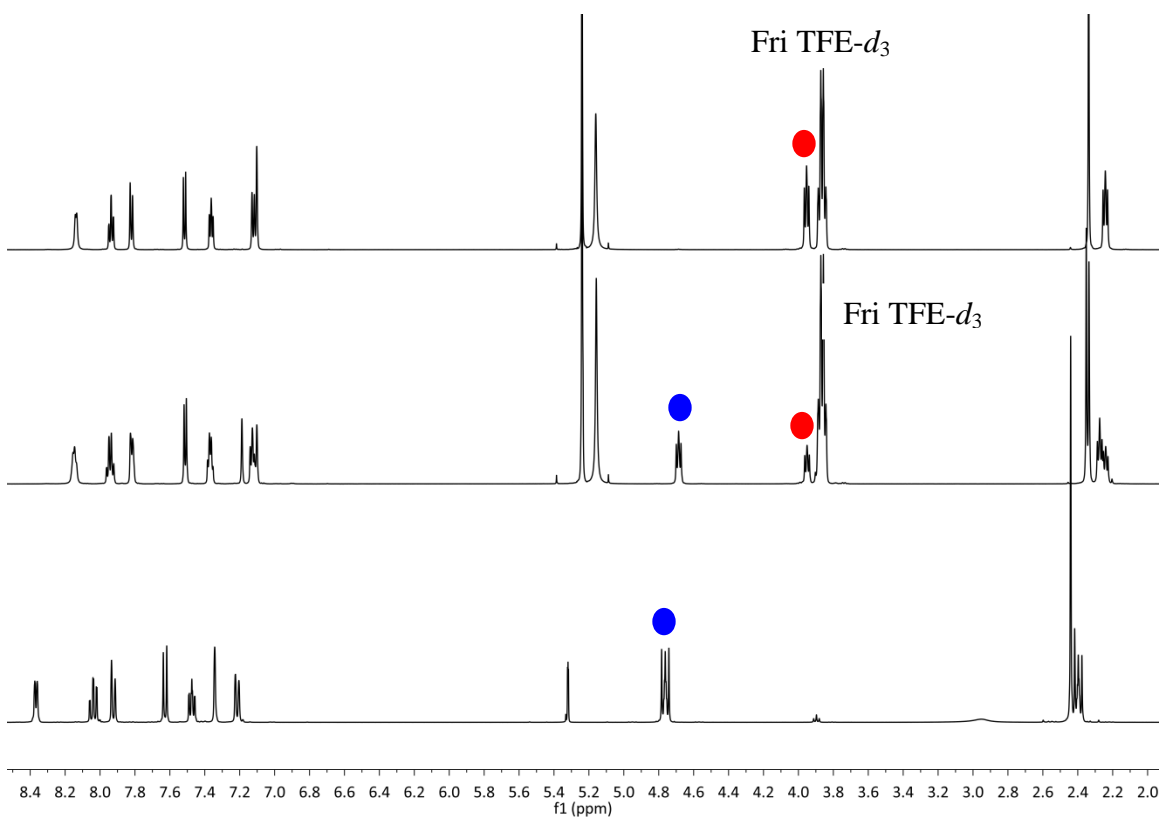
Figur 5.7: *In situ* fremstilling av 13 fra forbindelse 12. Forbindelsen i det nederste spekteret er løst i  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  mens forbindelsen i det midterste og øverste spekteret er løst i TFA- $d$ .

Ut ifra Figur 5.7 kan man se at forbindelse **13** blir dannet umiddelbart etter tilsetningen av TFA- $d$ . Kvartetten ved 4.01 ppm er fri TFE.

Skjema 5.8 og Figur 5.8 viser *in situ* fremstillingen av **12** fra **13**. Det nederste spekteret i Figur 5.8 er forbindelse **13** i  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ . Dannelsen av **12** fra **13** var tregere sammenliknet med den motsatte reaksjonen der **13** ble dannet fra **12** (Skjema 5.7 og Figur 5.7). Det midterste spekteret viser produktet en time etter tilsetningen av TFE- $d_3$ . Ut ifra det midterste spekteret i figur 5.8 kan man se at produktet **12** har blitt dannet, men at det fortsatt er igjen en del av startmaterialet **13**.



**Skjema 5.8:** *In situ* fremstilling av **12** fra forbindelse **13**.<sup>1</sup>



**Figur 5.8:** *In situ* fremstilling av **12** fra forbindelse **13**. Forbindelsen i det nederste spekteret er løst i  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  mens forbindelsen i det midterste og øverste spekteret er løst i  $\text{TFE-}d_3$ .  $\text{CD}_2\text{CF}_3$  sees ikke fordi den er deuterert.

NMR-røret ble satt på oljebad ved 50 °C over natt for å få fullstendig omdanning til **12**. Dette viser at dannelsen av forbindelse **12** er signifikant tregere enn dannelsen av forbindelse **13**. Dette kunne også observeres da reaksjonene ble gjort på større skala.

<sup>1</sup> **12** kan både ha  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCD}_2\text{CF}_3$  og  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$  koordinert til gull.  $-\text{CD}_2\text{CF}_3$  vil ikke være synlig i  $^1\text{H-NMR}$ -spekteret.



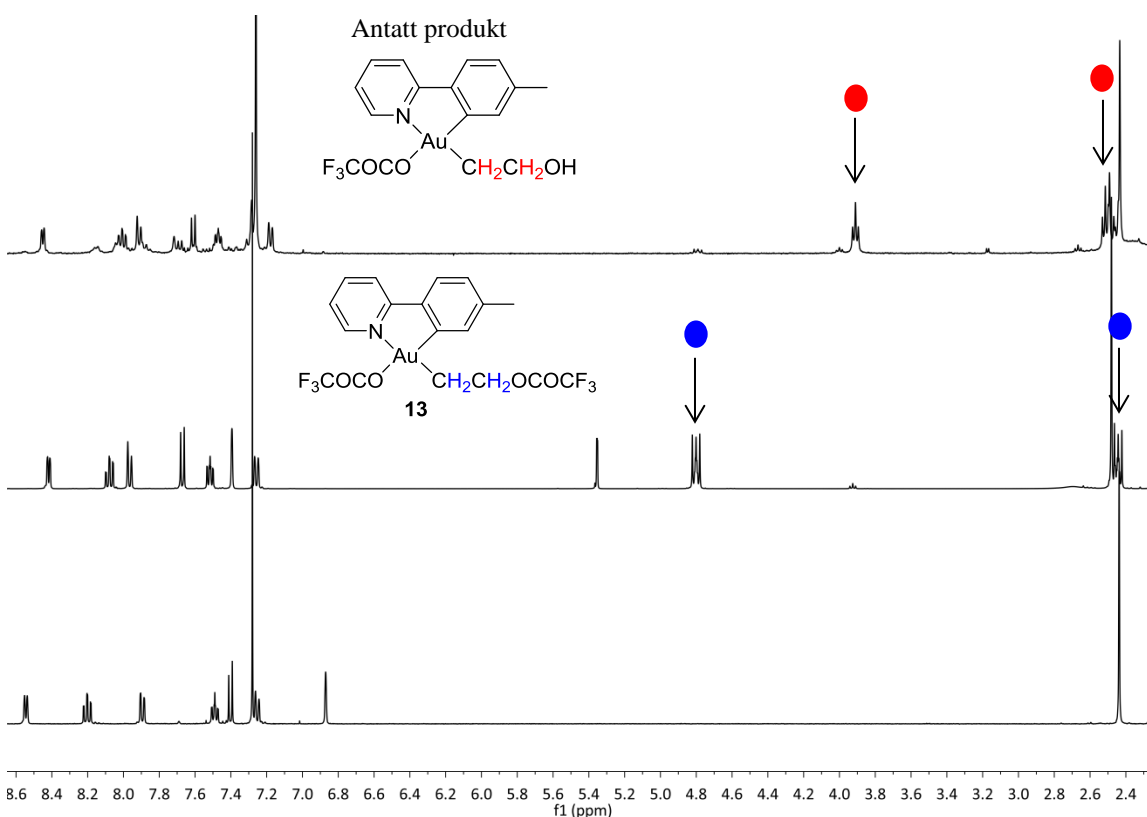
Ved syntese av **12** endret fargen på løsningen seg gradvis fra lys gul til fargeløs i løpet av reaksjonstiden på 2 t. Ved syntese av **13** gikk fargen fra lys gul til fargeløs i løpet av 5 min. Likevekten ble videre studert ved å tilsette ulike mengder TFA-*d*/TFE-*d*<sub>3</sub> til Au(OCOCF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(tpy) (**6**) og deretter studere hvilket produkt som var det foretrukket ved å se på forholdet mellom **12** og **13**.<sup>[63]</sup> I en 50:50 blanding av TFA-*d*/TFE-*d*<sub>3</sub> ble 90% av forbindelse **13** dannet, mens bare 10% av forbindelse **12** ble dannet. Forsøkene viste at dannelsen av forbindelse **13** var termodynamisk foretrukket sammenliknet med dannelsen av forbindelse **12**.<sup>[63]</sup>

I følge NOESY-spektrene og røntgenstrukturoppklaringen til produktene **12** og **13** skjer innsettingen av eten *trans* til nitrogenet i tpy-liganden.<sup>[63]</sup> Dette er noe overraskende da karbonet i tpy-liganden utøver en sterkere *trans*-effekt sammenliknet med nitrogen. Beregninger viste i midlertidig at koordinering av eten *trans* til nitrogen ved hjelp av en assosiativ prosess er mer favorabelt sammenliknet med koordinering av eten *trans* til karbon.<sup>[63]</sup> Dette kan begrunnes med at karbonet i tpy-liganden og eten er begge ligander som utøver sterk *trans* effekt. Eten og karbonet i tpy-liganden foretrekker derfor å være *cis* til hverandre i istedenfor *trans*.<sup>[63]</sup> Dette forklarer hvorfor eteninnsettingen skjer *trans* til nitrogen i tpy-liganden, selv om dissosiering *trans* til C er mer favorabelt. Beregninger viste sluttproduktet også var mer stabilt dersom eteninnsettingen skjedde *trans* til nitrogenet.<sup>[63]</sup>

### 5.2.3 Forsøk på reaksjon mellom Au(OCOCF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(tpy) (**6**) og eten i H<sub>2</sub>O

Eteninnsettingen til **6** i TFA og TFE gav gode resultater. Det ble derfor forsøkt å gjøre eteninnsettingen i et annet protisk løsemiddel, H<sub>2</sub>O. Reaksjonen ble gjort i en Parr-reaktor på SINTEF i samarbeid med Eirin Langseth. Årsaken til at en Parr-reaktor ble benyttet var fordi reaksjonsblandingen skummet for mye under røring til at reaksjonen kunne gjøres i en vanlig rundkolbe. Au(OCOCF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(tpy) (**6**) ble i Parr reaktoren tilsatt vann, og reaksjonsblandingen stod med mekanisk røring i 3 d ved 50 °C under et etentrykk på 12 bar. Etter endt reaksjonstid ble det oppdaget av varmen hadde skrudd

seg av i løpet av reaksjonstiden, men det var usikkert på hvilket tidspunkt dette skjedde. Figur 5.9 viser råproduktet fra reaksjonen (øverst) stablet sammen med forbindelse **13** (i midten) og forbindelse **6** (nederst). Ut ifra Figur 5.9 kan det virke som det har skjedd en reaksjon mellom forbindelse **6** og eten i H<sub>2</sub>O da det er en åpenbar forskjell mellom det øverste og nederste spektret. Produktet er ikke forbindelse **13** da forskjellen mellom det midterste og øverste spekteret er for stor. Det er i midlertidig noen likheter mellom de to forbindelsene (indikert med piler). Et mulig produkt kan være Au(OCOCF<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)(tpy) som indikert i Figur 5.9. Reaksjonen mellom Au(OCOCF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(tpy) (**6**) og eten i H<sub>2</sub>O ble ikke utforsket videre grunnet tidsbegrensninger.



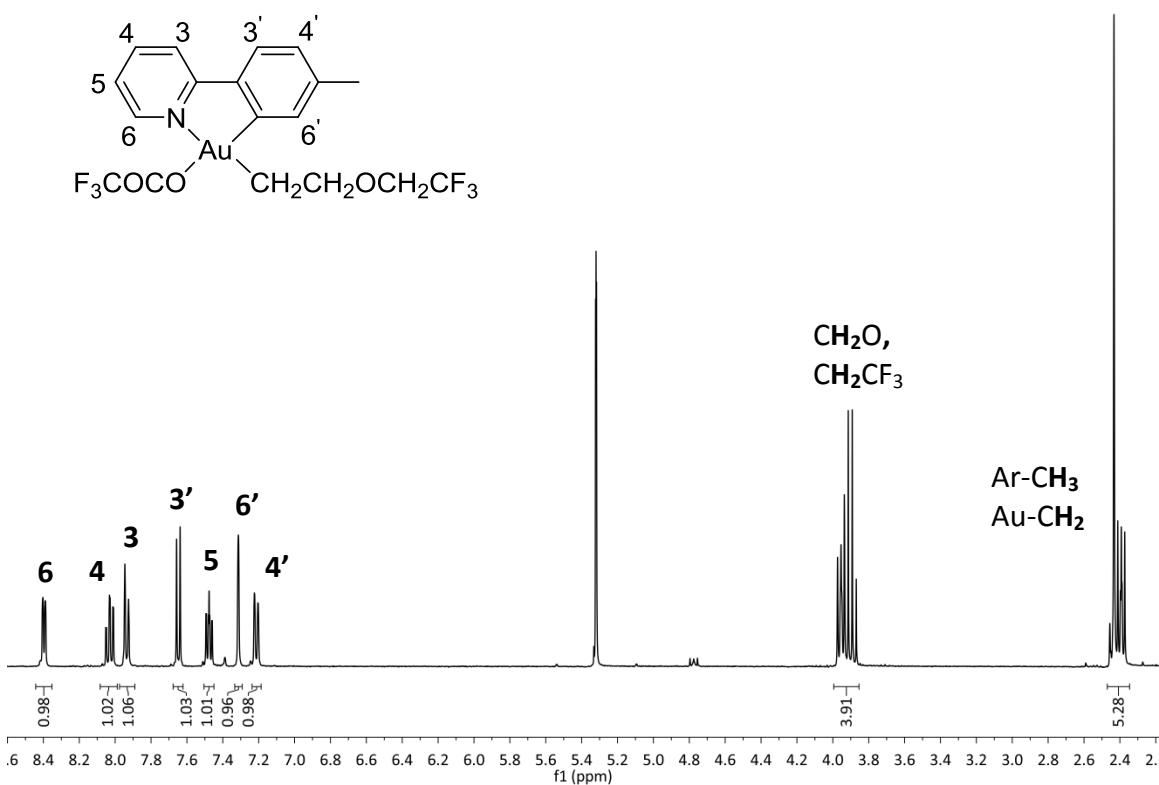
Figur 5.9: Stablet <sup>1</sup>H-NMR-spekter av forbindelse **6** (nederst), forbindelse **13** (midten) og råproduktet fra reaksjonen mellom **6** og eten i H<sub>2</sub>O (øverst). Forbindelsene i det nederste og øverste spekteret er tatt opp i CDCl<sub>3</sub> mens forbindelsen i det midterste spekteret er tatt opp i CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

## 5.3 Karakterisering

### 5.3.1 Karakterisering av $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3)(\text{tpy})$ (**12**)

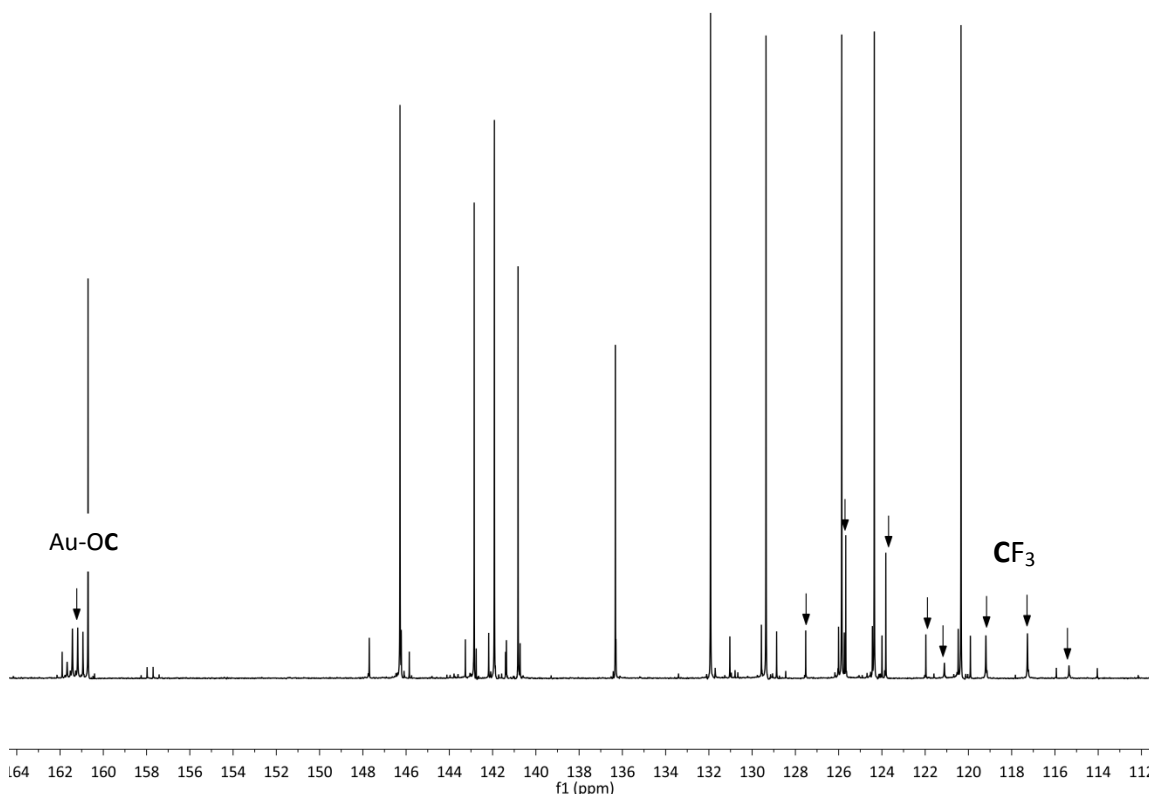
$\text{Au}(\text{OCOCF}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3)(\text{tpy})$  (**12**) ble karakterisert ved hjelp av NMR-spektroskopi, MS, og énkrystall røntgendiffraksjon. Alle 2D spektere samt  $^{13}\text{C}$ -spekter ble tatt opp av Eirin Langseth. Krystaller til énkrystall røntgendiffraksjon ble grodd av Eirin Langseth. Alle spektroskopiske data er gitt i Appendiks.  $^1\text{H}$ -NMR-spekteret og  $^{13}\text{C}$ -NMR-spekteret er i tillegg gitt i Kapittel 7 Eksperimentelt.

Tilordningen av protonene i kompleks **12** ble gjort ved hjelp av  $^1\text{H}$ -NMR, COSY og NOESY. Figur 5.10 viser  $^1\text{H}$ -NMR-spekteret med tilordning av signalene. I NOESY spekteret sees en kobling mellom protonet som sitter i 6' posisjon og  $\text{Au-CH}_2$ .



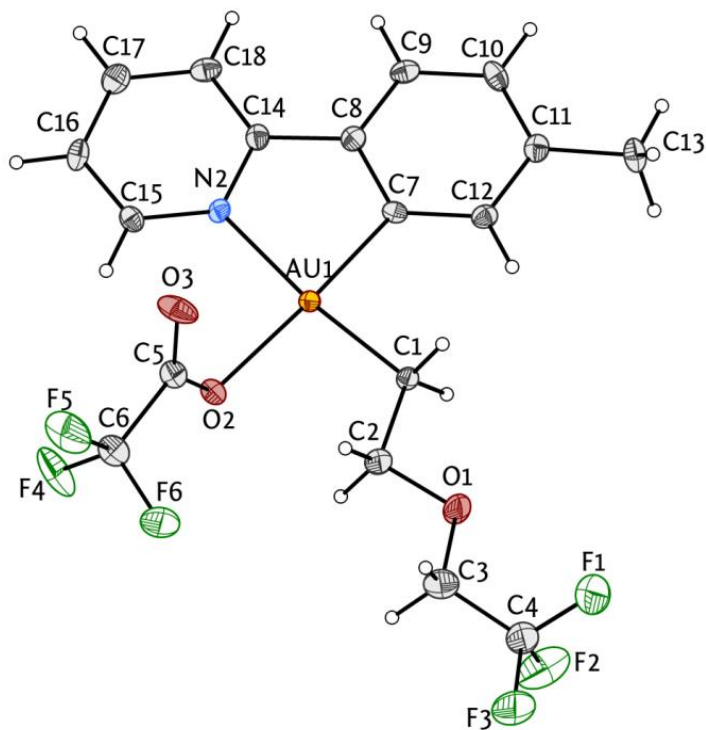
Figur 5.10:  $^1\text{H}$ -NMR-spekter av forbindelse **12** i  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

Tilordningen av signaler i  $^{13}\text{C}$ -NMR var utfordrende. Syntesen av **12** gav små mengder av **13** som var med på å komplisere  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektret. For å tilordne signalene i  $^{13}\text{C}$ -NMR-spekteret ble HSQC benyttet i tillegg til at  $^{13}\text{C}$ -NMR-spekteret til forbindelse **13** ble sammenliknet med  $^{13}\text{C}$ -NMR-spekteret for forbindelse **12**. Figur 5.11 viser utsnitt av atomområdet for  $^{13}\text{C}$ -NMR-spekteret til forbindelse **12**. Kvartettene er markert med piler. I Figur 5.11 sees de ekstra signalene fra forbindelse **13** som er med på gjøre tilordningen av karbonene som splittes opp i kvartetter vanskelig. Kvartetten ved den høyeste skiftverdien er karbonet OCO, mens de to andre kvartettene er de to  $\text{CF}_3$ -gruppene.



**Figur 5.11:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-spekter av forbindelse **12** i  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , utsnitt av atomområdet. Kvartetter er markert med piler. . For å observere karbonene i  $\text{COCF}_3$ -gruppen ble  $d1 = 60$  s og  $ns = 6636$  benyttet.

Krystaller til énkristall røntgendiffraksjon ble grodd ved hjelp av væskedifusjon mellom **12** løst i  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  og pentan. Figur 5.12 viser røntgenstrukturen til forbindelse **12**. Utvalgte bindingslenger og bindingsvinkler kan sees i Tabell 5.3.



Figur 5.12: Diamond tegning av forbindelse 12. Ellipsoider ved 50% sannsynlighet.

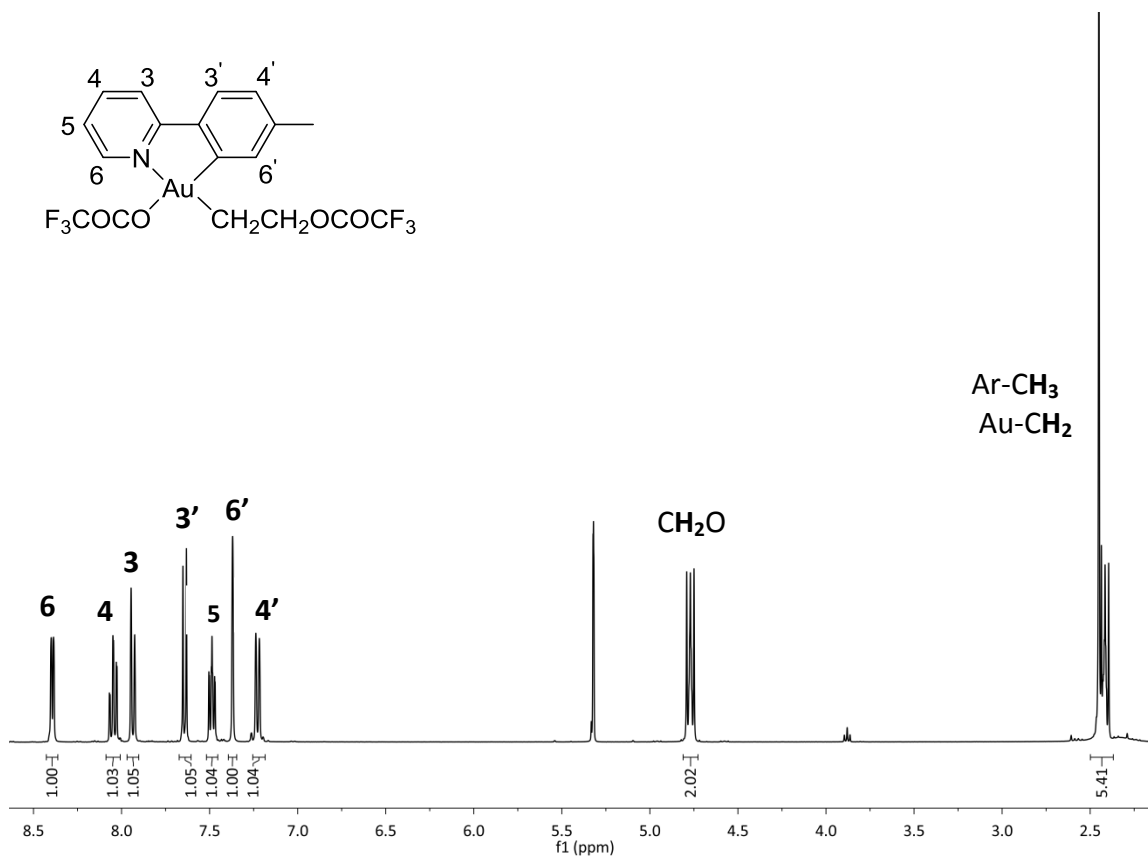
**Tabell 5.3: Utvalgte bindingslengder og bindingsvinkler for kompleks 12.**

Binding	Bindingslengde (Å)	Binding	Bindingsvinkel (°)
N(2)-Au(1)	2.107 (4)	C(14)-N(2)-Au(1)	113.6 (3)
C(7)-Au(1)	2.006 (4)	N(2)-Au(1)-C(7)	81.48 (17)
O(2)-Au(1)	2.110 (3)	Au(1)-C(7)-C(12)	127.5 (3)
C(1)-Au(1)	2.040 (4)	N(2)-Au(1)-O(2)	94.68 (14)
N(2)-C(15)	1.346 (6)	O(2)-Au(1)-C(1)	91.77 (16)
N(2)-C(14)	1.366 (6)	Au(1)-C(7)-C(8)	112.8 (3)
C(1)-C(2)	1.503 (6)	C(1)-Au(1)-C(7)	92.09 (18)
C(2)-O(1)	1.437 (6)	C(15)-N(2)-C(14)	120.2 (4)
O(1)-C(3)	1.392 (7)	C(15)-N(2)-Au(1)	126.1 (3)
C(3)-C(4)	1.490 (8)	Au(1)-C(1)-C(2)	115.3 (3)
O(2)-C(5)	1.279 (6)	C(1)-C(2)-O(1)	105.8 (4)
C(5)-O(3)	1.206 (6)	C(1)-Au(1)-N(2)	173.52 (16)
C(5)-C(6)	1.543 (7)	C(7)-Au(1)-O(2)	175.61 (16)

### 5.3.2 Karakterisering av $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCF}_3)(\text{tpy})$ (**13**)

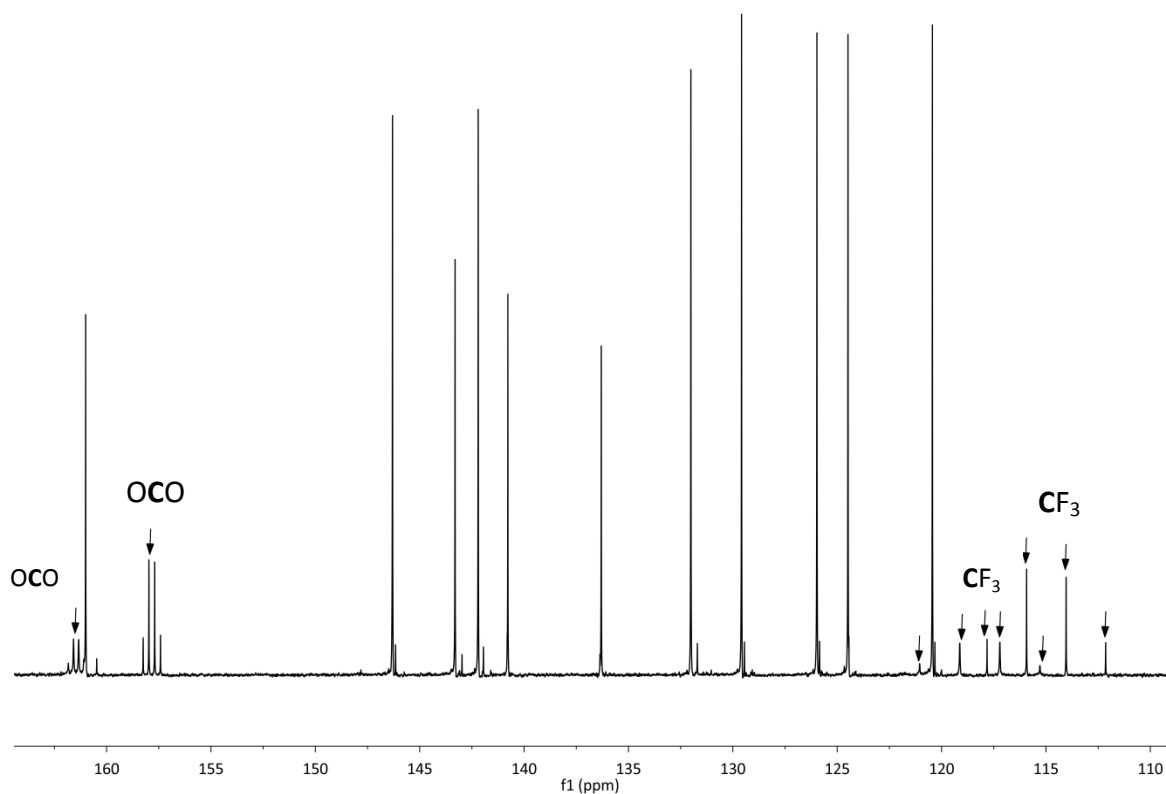
$\text{Au}(\text{OCOCF}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCF}_3)(\text{tpy})$  (**13**) ble karakterisert ved hjelp av NMR-spektroskopi, MS, énkrySTALL røntgendiffraksjon samt elementanalyse. Alle 2D spektere samt  $^{13}\text{C}$ -spekter ble tatt opp av Eirin Langseth. KrySTALLer til énkrySTALL røntgendiffraksjon ble grodd av Eirin Langseth. Alle spektroskopiske data er gitt i Appendiks.  $^1\text{H}$ -NMR-spekteret og  $^{13}\text{C}$ -NMR-spekteret er i tillegg gitt i Kapittel 7 Eksperimentelt.

Tilordningen av protonene i kompleks **13** ble gjort ved hjelp av  $^1\text{H}$ -NMR, COSY og NOESY. Figur 5.13 viser  $^1\text{H}$ -NMR-spekteret med tilordning av signalene. I NOESY spekteret sees en kobling mellom protonet som sitter i 6' posisjon og  $\text{Au-CH}_2$ .



Figur 5.13: <sup>1</sup>H-NMR-spekter av forbindelse **13** i CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

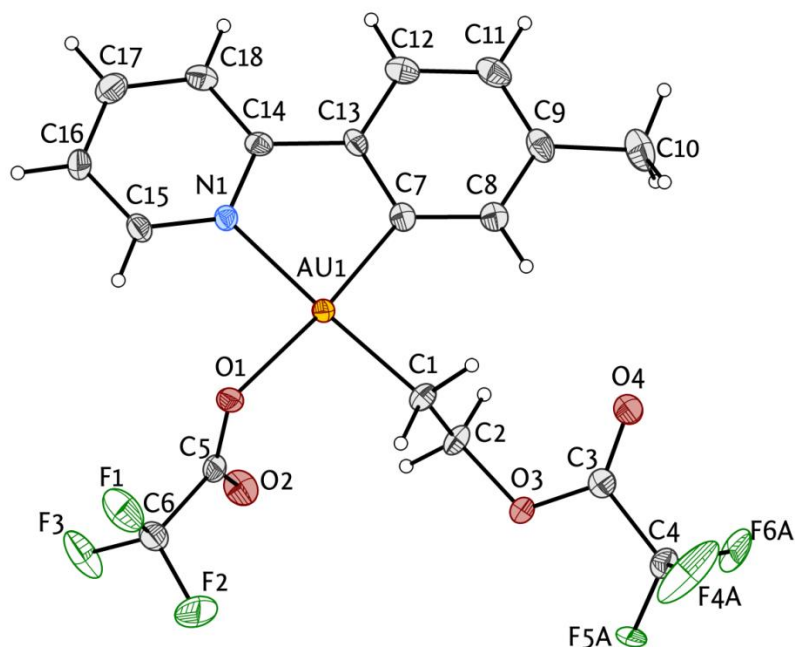
Tilordningen av karbonsignalene for forbindelse **13** var enklere sammenliknet med forbindelse **12**. Figur 5.14 viser atomområdet til forbindelse **13**. Kvartettene er markert med piler.



**Figur 5.14:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-spekter av forbindelse **13** i  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , utsnitt av atomatområdet. Kvartetter er markert med piler. For å observere karbonene i  $\text{COCF}_3$ -gruppen ble  $d1 = 30$  s og  $ns = 5570$  benyttet.

Krystaller til énkrySTALL røntgendiffraksjon ble grodd ved hjelp av væskedifusjon mellom **13** løst i  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  og pentan. Figur 5.15 viser røntgenstrukturen til forbindelse **13**. Utvalgte bindingslenger og bindingsvinkler kan sees i Tabell 5.4.





Figur 5.15: Diamond tegning av forbindelse 13. Ellipsoider ved 50% sannsynlighet.

Tabell 5.4: Utvalgte bindingslengder for kompleks 13.

Binding	Bindingslengde (Å)	Binding	Bindingsvinkel (°)
N(1)-Au(1)	2.098 (2)	C(14)-N(1)-Au(1)	113.62 (19)
C(7)-Au(1)	1.993 (3)	N(1)-Au(1)-C(7)	81.80 (11)
O(1)-Au(1)	2.104 (2)	Au(1)-C(7)-C(13)	112.7 (2)
C(1)-Au(1)	2.042 (3)	N(1)-Au(1)-O(1)	92.90 (9)
N(1)-C(15)	1.334 (4)	O(1)-Au(1)-C(1)	90.20 (10)
N(1)-C(14)	1.350 (4)	Au(1)-C(7)-C(8)	128.6 (2)
C(1)-C(2)	1.512 (4)	C(1)-Au(1)-C(7)	95.12 (12)
C(2)-O(3)	1.477 (3)	C(15)-N(1)-C(14)	121.0 (3)
O(3)-C(3)	1.316 (4)	C(15)-N(1)-Au(1)	125.4 (2)
C(3)-O(4)	1.197 (4)	Au(1)-C(1)-C(2)	109.9 (2)
C(3)-C(4)	1.536 (4)	C(1)-C(2)-O(3)	111.7 (2)
O(1)-C(5)	1.266 (4)	N(1)-Au(1)-C(1)	176.80 (11)
C(5)-O(2)	1.217 (4)	C(7)-Au(1)-O(1)	174.42 (10)
C(5)-C(6)	1.541 (4)		

## 5.4 Konklusjon

Forbindelsene  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$  (**6**) og  $\text{Au}(\text{OTf})(\text{Me})(\text{tpy})$  (**9**) ble testet med henblikk på katalyse. Dessverre viste hverken **6** eller **9** tegn på katalytisk aktivitet. Den katalytiske testingen viste i midlertidig tegn på formell innsetting av eten til kompleks **6**. Dette ble utforsket videre og førte til syntesen av de nye kompleksene **12** og **13**. Den formelle innsettingen av eten til å gi kompleks **12** og **13** likner hva som ble observert av Bochmann *et al.* (Skjema 5.3, avsnitt 5.1) Reaksjonshastigheten for dannelse av det etenninnsatte produktet som ble observert av Bochmann *et al.* var imidlertid mye tregere enn den raten som ble observert for kompleks **12** og **13**.<sup>[63, 90]</sup> Reaksjonen som gir forbindelsene **12** og **13** er reversibel. Dette ble vist ved hjelp av  $^1\text{H}$ -NMR forsøk der **12** reagerer med  $\text{TFA-}d$  til å gi **13**, mens **13** reagerer med  $\text{TFE-}d_3$  til å gi **12**. Videre studier av likevekten viste at forbindele **13** var det termodynamiske foretrukkede produktet.<sup>[63]</sup>

Deler av arbeidet som har blitt vist i dette kapittelet er med i et manuskript som ble sendt inn Journal of the American Chemical Society den 07.05.2014.

## Kapittel 6: Konklusjoner og forslag til videre arbeid.

Syntesen av fire nye syklometallerte Au(III)-komplekser har blitt vist og diskutert i oppgaven. De nye kompleksene ble karakterisert ved hjelp av NMR, MS, og elementanalyse. Det ble også tatt opp røntgenstrukturer for de nye forbindelsene. Ved syntese av de nye syklometallerte Au(III)-kompleksene ble det tatt utgangspunkt i forbindelsen  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$  (**6**). Forbindelse **6** kunne syntetiseres fra  $\text{Au}(\text{OAc})_3$  og  $\text{Au}(\text{OH})_3$ . Syntese av  $\text{AuBrMe}(\text{tpy})$  (**7**) viste i midlertidig at forbindelse **6** måtte syntetiseres fra  $\text{Au}(\text{OAc})_3$  for å få det rene produktet **7**. Det antas at syntesen fra  $\text{Au}(\text{OH})_3$  medførte dannelse av ikke identifiserte urenheter som vanskeliggjorde bruk i videre synteser. For Tilset-gruppen er dette er viktige resultater med tanke på videre syntese av nye syklometallerte Au(III)-komplekser.

Kompleksene  $\text{AuMe}(\text{OTf})(\text{tpy})$  (**9**) og  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$  (**6**) med henholdsvis ett og to koordinasjonssteder tilgjengelig etter dissosiasjon av henholdsvis  $\text{OTf}^-$  og  $\text{CF}_3\text{COO}^-$ , ble studert med henblikk på katalyse. Kompleksene viste ingen tegn på katalytisk aktivitet. Den katalytiske testingen viste i midlertidig klare tegn på formell eteninsetting til forbindelse **6**. Disse resultatene førte til syntese av de nye kompleksene  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3)(\text{tpy})$  (**12**) og  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCF}_3)(\text{tpy})$  (**13**). Ved syntese av **12** og **13** spilte det ingen rolle om **6** ble syntetisert fra  $\text{Au}(\text{OH})_3$  eller  $\text{Au}(\text{OAc})_3$ .

Grunnet tidsbegrensninger for oppgaven ble det ikke tid til å studere flere komplekser med henblikk på katalyse. En naturlig fortsettelse på prosjektet vil derfor være å teste flere av de syklometallerte Au(III)-kompleksene vist i denne oppgaven med hensyn på katalyse. Katalytiske studier med andre alken- eller alkynforbindelser enn eten er også interessant å utforske. I tråd med dette blir reaktiviteten til Au(III)-komplekser mot forskjellige alken- og alkynforbindelser undersøkt av andre medarbeidere i Tilset-gruppen på nåværende tidspunkt.



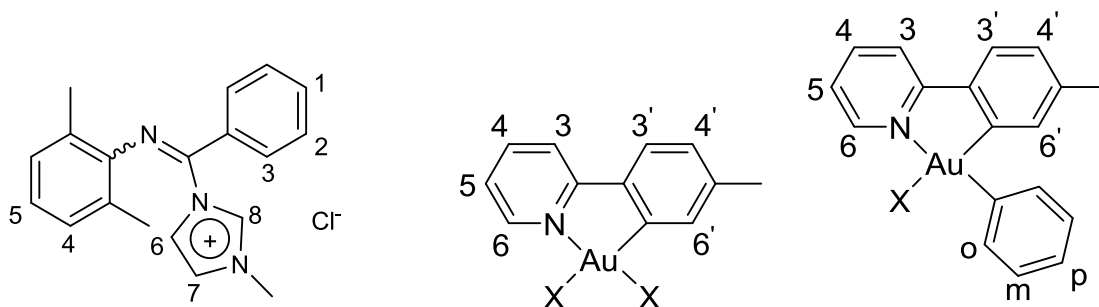
## Kapittel 7: Eksperimentelt

Alt glassutstyr ble tørket i varmeskap og avkjølt under argonatmosfære før bruk om ikke annet er beskrevet. Løsningsmidlene  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , THF,  $\text{Et}_2\text{O}$ , MeCN ble tørket med MB SPS-800 løsningsmiddelrensesystem fra MBraun. *n*-Pentan ble tørket over molekylsikter (3Å) før bruk.  $\text{Au}(\text{OAc})_3$  ble kjøpt inn fra Alfa Aesar samt ABCR.  $\text{Au}(\text{OH})_3$  ble kjøpt inn fra Alfa Aesar og Discovery Fine Chemicals. Andre kjemikalier ble kjøpt inn fra Sigma-Aldrich og brukt direkte uten videre opprensning.  $\text{PhMgBr}$  1.0 M i THF og 3.0 M i  $\text{Et}_2\text{O}$  samt  $\text{MeMgBr}$  3.0 M i  $\text{Et}_2\text{O}$  ble benyttet til alkyleringsreaksjonene. I de tilfellene der andre konsentrasjoner er oppgitt har Grignardreagensene blitt titrert mot mentol i THF med 4(fenylazo)-difenylamin som indikator.<sup>[93]</sup> Alle reaksjoner ble utført under argonatmosfære og med magnetisk røring dersom ikke annet er beskrevet. Løsningsmidler ble fjernet *in vacuo* med rotavapor. I noen tilfeller, der det står beskrevet, er det brukt vakuuminlinje ( $1 \times 10^{-3}$  mbar) ved fjerning av løsemidler. Det ble benyttet en hanskeboks fra VAC av typen HE-493. Forbindelsene **12** og **13** samt forsøkene som ble utført på SINTEF ble gjort i samarbeid med Eirin Langseth. I noen av syntesene er filtreringene utført under argonatmosfære. Dette ble gjort ved å feste filterpapir i den butte enden av en kanyle, stikke kanylen gjennom et septum og feste en tynn plastslange i den spisse enden av kanylen. Løsningen som filtreres går gjennom kanylen og slangen over til en ny kolbe med septum ved hjelp av et lite overtrykk av argon. I de tilfellene der vann ble benyttet ble det brukt type II vann. Type II vannet er filtrert og behandlet vha omvendt osmose og elektrisk ionebytting. I opparbeidingene av forbindelse **7** og **8** ble type II vannet nøytralisert med en mettet løsning av  $\text{NaHCO}_3$  til pH = 7.

NMR-spektre ble tatt opp på Bruker Avance DPX200, DPX300, AVII400, DRX500, AVI600 og AVII600. For  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektrene ble  $\text{C}_6\text{F}_6$  brukt som referanse (-164.9 ppm). Referansetoppen er ikke vist i  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektrene. For nye forbindelser ble det brukt

COSY, NOESY, HSQC, HETCOR, COLOC og H2BC til å tilordne signalene i  $^1\text{H}$ -NMR- og  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektrene. 2D-NMR data er gitt i Appendiks. Tilsynelatende doble dubletter i aromatområdet som har ekstra finstruktur som resultat av uoppløste koblinger vil bli beskrevet som «dd», mens tilsynelatende tripletter i aromatområdet som mangler finstruktur på grunn av dårlig oppløsning vil bli beskrevet som «t».

Elementanalyser ble utført av Kolbe Mikroanalytisches Laboratorium, Tyskland. MS (EI) ble tatt opp på Fision VG Prospec sektorinstrument ved 70 eV mens MS (ESI) ble tatt opp på et Micromas QTOF II spektrometer. Alle MS-data ble tatt opp av Osamu Sekiguchi. Pulverrøntgen diffraksjonsanalyse ble utført av senioringeniør David Wragg og Sigurd Øien-Ødegaard på et Bruker d8 Discover diffraktometer samt et Bruker-AXS D500 diffraktometer. Énkrystall røntgendiffraksjon ble utført av Sigurd Øien-Ødegaard på et Bruker d8 Venture diffraktometer samt Bruker Apex-II CCD diffraktometer. Mikrobølgeovn-syntesene ble gjort med Milestone MicroSYNTH av modellen PRO-24 og Milestone MicroSYNTH av modellen SK-10. Begge mikrobølgeovnene var utstyrt med rotor samt magnetrører. Kompleksene i oppgaven er nummerert i henhold til figur 7.1.

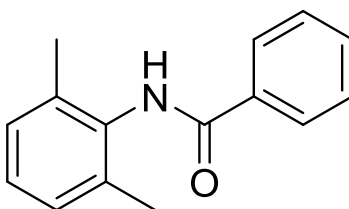


**Figur 7.1:** Generell posisjonsangivelse for imidazoliumsaltene og de syklometallerte gullkompleksene, brukt for rapportering av NMR-data. Merk at E- eller Z-geometri ikke er kjent for imidazoliumsaltene i figuren over, indikert ved N-Ar-bindingen.

### Syntese av forbindelsene 1-4

Tittelen for denne masteroppgaven var i utgangspunktet «Syntese og egenskaper av nye rhodium iminokarben-komplekser». Det ble derfor jobbet med syntese av NHC-liganden **4** de første månedene av masteroppgaven. Syntesen av forbindelse **1-4** er derfor vist i Eksperimentelt, men er hverken nevnt eller diskutert videre i oppgaven.

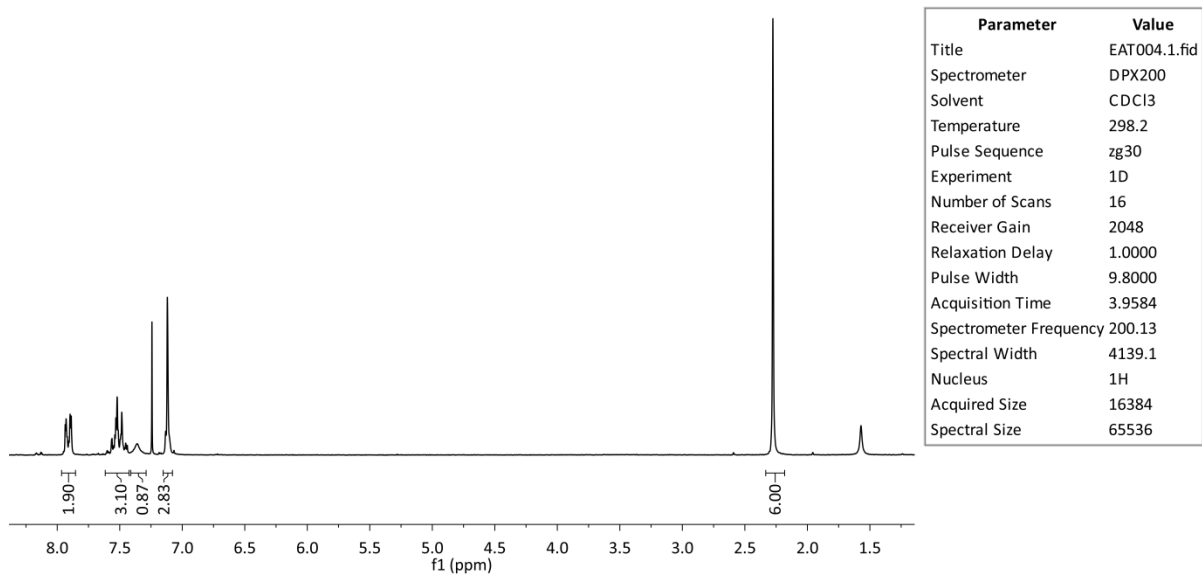
### Syntese av amid **1**<sup>[94-95]</sup>



Benzoylchlorid (4.60 mL, 39.8 mmol, 1.12 ekv) i CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (25 mL) ble tilsatt dråpevis over en periode på 30 min til en rørt løsning av 2,6-dimetylanilin (4.40 mL, 35.6 mmol, 1.00 ekv) og Et<sub>3</sub>N (5.50 mL, 40.0 mmol, 1.12 ekv) i CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (35 mL). Etter tilsetningen ble reaksjonsblandingen varmet med tilbakesløp i 48 t. Reaksjonsblandingen ble deretter avkjølt til rt. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mL) ble tilsatt og blandingen ble vasket med vann (100 mL), mettet NaHCO<sub>3</sub> (aq, 100 mL), 3M HCl (aq, 100 mL) og tørket over MgSO<sub>4</sub>. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ble fjernet *in vacuo*. Dette gav **1** (7.25 g, 83%) som et hvitt, fast stoff. Produktet inneholdt forurensninger, men var tilstrekkelig rent for videre bruk.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): δ 7.91 («dd», *J* = 7.9, 1.6 Hz, 2H, 3-CH), 7.56-7.44 (m, 3H, 1,2-CH), 7.36 (bs, 1H, NH), 7.13-7.10 (m, 3H, 4,5-CH), 2.28 (s, 6H, Ar-CH<sub>3</sub>).

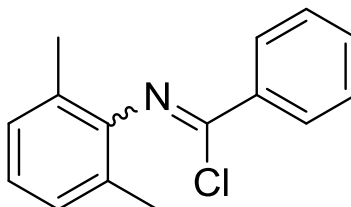
MS (EI, MeCN) *m/z* (%): 225 (M<sup>+</sup>, 57), 120 ([M-COPh]<sup>+</sup>, 15), 105 ([M-NHAr]<sup>+</sup>, 100), 77 ([M-CONHAr]<sup>+</sup>, 35).



**Figur 7.2:**  $^1\text{H}$ -NMR-spekter av forbindelse 1.



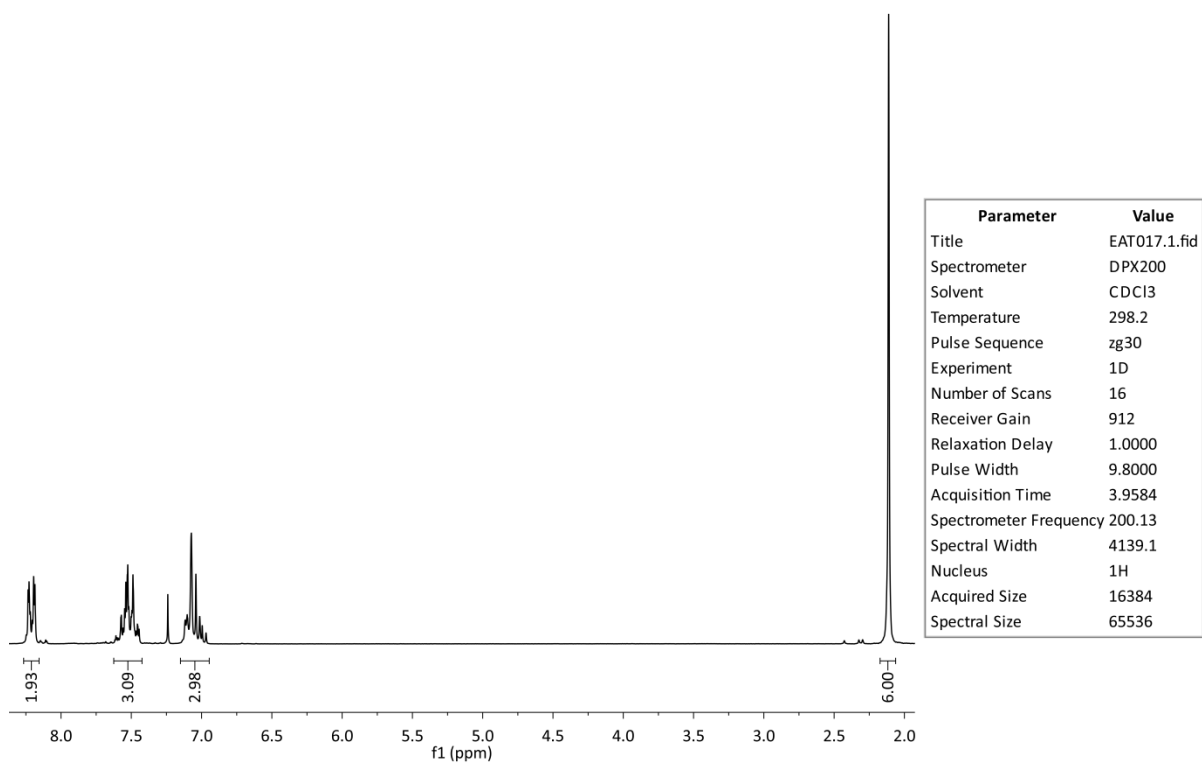
## Syntese av iminoylchlorid **2**<sup>[94-96]</sup>



Amidforbindelsen **1** (2.00 g, 8.88 mmol, 1.00 ekv) og SOCl<sub>2</sub> (1.10 mL, 15.2 mmol, 1.71 ekv) ble varmet med tilbakesløp i 4 t. Reaksjonsblandingen ble kjølt ned til rt og SOCl<sub>2</sub> og andre flyktige komponenter ble fjernet *in vacuo* (vakuumlínje). Dette gav **2** som en gul olje (2.09 g, 97%). Produktet var rent i henhold til <sup>1</sup>H-NMR-spekteret.

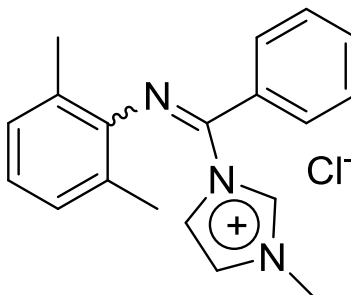
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): δ 8.21 («dd», *J* = 8.2 Hz, 1.6 Hz, 2H, 3-CH), 7.61-7.44 (m, 3H, 1,2-CH), 7.12-6.97 (m, 3H, 4,5-CH), 2.11 (s, 6H, Ar-CH<sub>3</sub>).

MS (EI, MeCN) *m/z* (%): 245 ([M(<sup>37</sup>Cl)]<sup>+</sup>, 8), 243 ([M(<sup>35</sup>Cl)]<sup>+</sup>, 26), 208 ([M-Cl]<sup>+</sup>, 100), 105 ([M-NCClPh]<sup>+</sup>, 20), 77 ([M-CClNAr]<sup>+</sup>, 20).



**Figur 7.3:**  $^1\text{H}$ -NMR-spekter av forbindelse 2.

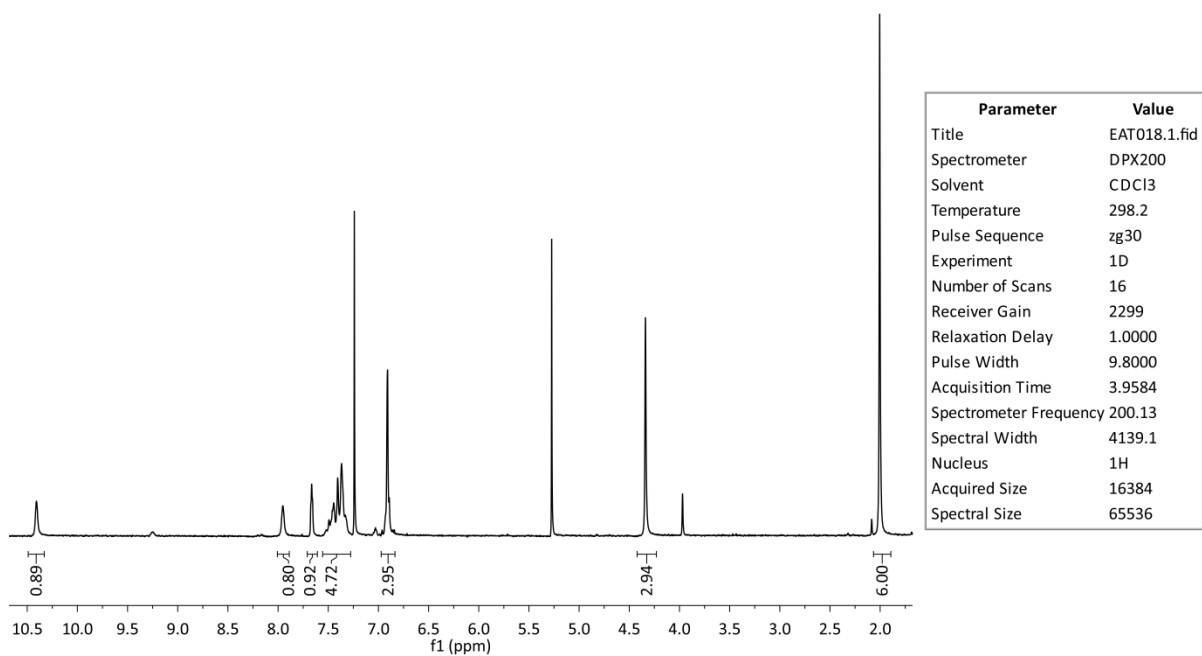
## Syntese av iminoimidazoliumklorid **3**<sup>[97]</sup>



Iminoylchlorid **2** (2.09 g, 8.58 mmol, 1.00 ekv) ble løst i THF (42 mL). 1-Metylimidazol (0.750 mL, 9.41 mmol, 1.09 ekv) ble tilsatt dråpevis, og reaksjonsblandingen ble rørt ved rt i 4 d. Produktet felte gradvis ut i løpet av reaksjonstiden. THF ble fjernet ved kanyelfiltrering, råproduktet ble vasket med THF (3 x 30 mL) og tørket *in vacuo* (vakuuminlinje). Råproduktet ble omkrystallisert fra CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/pentan etterfulgt av omkrystallisering fra CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O og tørket *in vacuo* (vakuuminlinje). Dette gav **3** (1.09 g) som gule krystaller. Produktet ble tørket 1 d *in vacuo* (vakuuminlinje). CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ble observert i <sup>1</sup>H-NMR-spekteret ved δ 5.27, og utbyttet er derfor ikke beregnet. Produktet inneholdt forurensninger, men var tilstrekkelig rent for videre bruk.

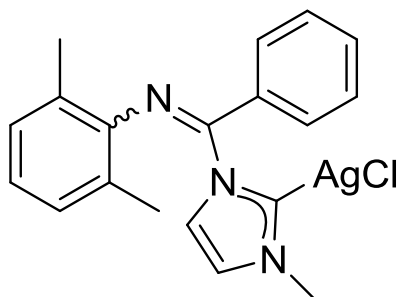
**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): δ 10.41 (s, 1H, 8-CH), 7.95 (s, 1H, 7-CH), 7.68-7.66 (m, 1H, 6-CH), 7.52-7.32 (m, 5H, 1,2,3-CH), 6.93-6.89 (m, 3H, 4,5-CH), 4.34 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 2.00 (s, 6H, Ar-CH<sub>3</sub>).

**MS** (EI, MeCN) *m/z* (%): 245 ([M-(NHC)(<sup>37</sup>Cl)]<sup>+</sup>, 7), 243 ([M-(NHC)(<sup>35</sup>Cl)]<sup>+</sup>, 21), 208 ([M-(NHC)-Cl]<sup>+</sup>, 100), 105 ([M-NC(NHC)Ph]<sup>+</sup>, 17), 77 ([M-C(NHC)NAr]<sup>+</sup>, 15).



**Figur 7.4:**  $^1\text{H}$ -NMR-spekter av forbindelse 3.

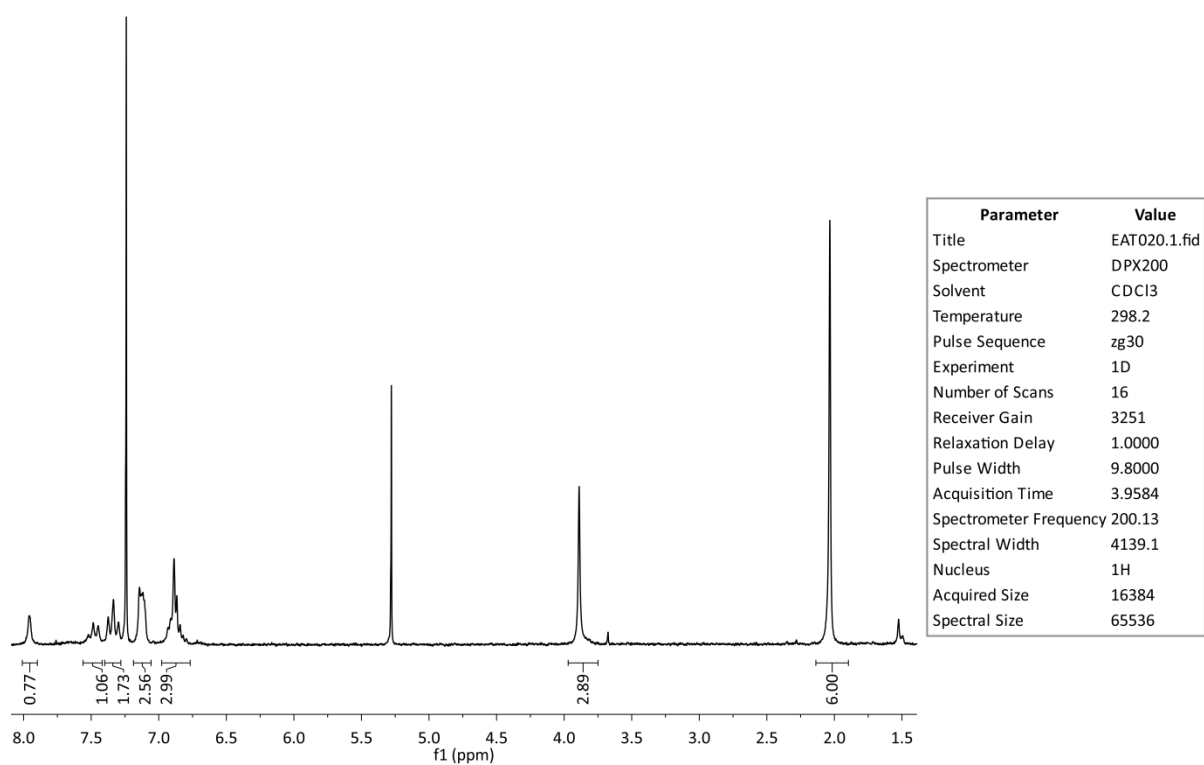
## Syntese av Ag(I)-karbenkompleks **4**<sup>[97]</sup>



Imidazoliumsalt **3** (1.00 g, 3.07 mmol, 1.00 ekv) ble løst i CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 mL) i nærvær av aktiverte 3 Å molekylsikter. Kolben ble pakket inn i aluminiumsfolie for å beskytte mot lys. Ag<sub>2</sub>O (0.980 g, 4.23 mmol, 1.40 ekv) ble tilsatt og reaksjonsblandingen ble rørt i 4 t ved rt. Produktet ble separert fra ureagert Ag<sub>2</sub>O ved hjelp av kanyelfiltrering. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ble fjernet *in vacuo* (vakuumlinje) og produktet ble isolert som et grått, fast stoff (0.760 g). CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ble observert i <sup>1</sup>H-NMR-spekteret ved δ 5.27, og utbyttet er derfor ikke beregnet. Produktet inneholdt forurensninger.

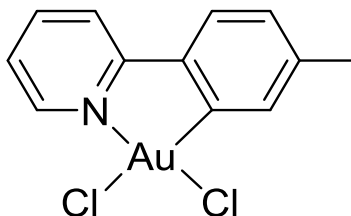
**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): δ 7.96 (s, 1H, 7-CH), 7.53-7.43 (m, 1H, 1-CH), 7.37-7.30 (m, 2H, 2-CH), 7.14-7.11 (m, 3H, 3,6-CH), 6.93-6.79 (m, 3H, 4,5-CH), 3.89 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 2.03 (s, 6H, Ar-CH<sub>3</sub>).

**MS** (EI) *m/z* (%): 288 ([M-AgCl]<sup>+</sup>, 15), 208 ([M-(NHC)AgCl]<sup>+</sup>100), 105 ([M-NC(NHC)AgClPh]<sup>+</sup>, 27), 77 ([M-C(NHC)AgClNAr]<sup>+</sup>, 21)



**Figur 7.5:**  $^1\text{H}$ -NMR-spekter av forbindelse 4.

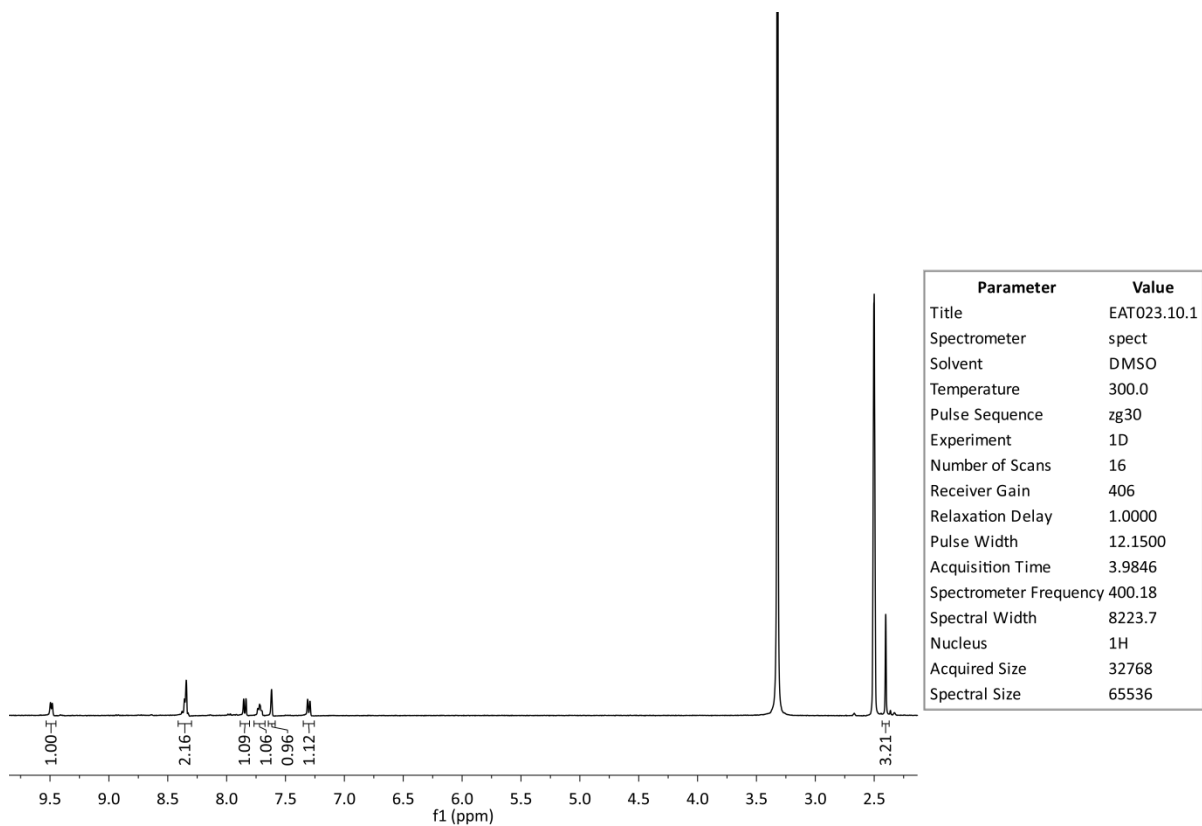
### Syntese av $\text{AuCl}_2(\text{tpy})$ (**5**)<sup>[49]</sup>



En løsning av  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (0.397 g, 1.01 mmol, 1.01 ekv) og 2-(*p*-tolyl)pyridin (171  $\mu\text{L}$ , 0.169 g, 1.00 mmol, 1.00 ekv) i vann (30 mL) ble varmet i mikrobølgeovn ved 160 °C i 30 min. Etter nedkjøling ble produktet samlet på et sinterfilter, vasket med vann (3 x 5 mL) og dietyleter (5 mL) og tørket under en strøm av luft i ca. 60 min. Dette gav **5** som et gult, fast stoff (0.352 mg, 81%). Produktet var rent i henhold til  $^1\text{H}$ -NMR-spekteret.

**$^1\text{H}$ -NMR** (DMSO, 400 MHz):  $\delta$  9.49 (d,  $J = 5.9$  Hz, 1H, 6-CH), 8.38-8.33 (m, 2H, 3,4-CH), 7.85 (d,  $J = 7.8$  Hz, 1H, 3'-CH), 7.73-7.70 (m, 1H, 5-CH), 7.62 (s, 1H, 6'-CH), 7.30 (d,  $J = 7.8$  Hz, 1H, 4'-CH), 2.4 (s, 3H, Ar-CH<sub>3</sub>).

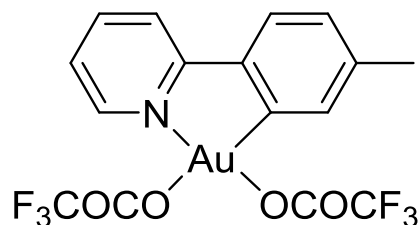
**MS** (ESI, MeCN)  $m/z$  (%): 897([2M( $^{37}\text{Cl} \cdot 2$ )+Na]<sup>+</sup>, 20), 895 ([2M( $^{37}\text{Cl}+^{35}\text{Cl}$ )+Na]<sup>+</sup>, 50), 893 ([2M( $^{35}\text{Cl} \cdot 2$ )+Na]<sup>+</sup>, 39), 460 ([M-Cl( $^{37}\text{Cl}$ )+Na]<sup>+</sup>, 64), 458 ([M-Cl( $^{35}\text{Cl}$ )+Na]<sup>+</sup>, 100).



Figur 7.6:  $^1\text{H}$ -NMR-spekter av forbindelse 5.



### Syntese av $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$ (**6**) fra $\text{Au}(\text{OAc})_3$ <sup>[4]</sup>

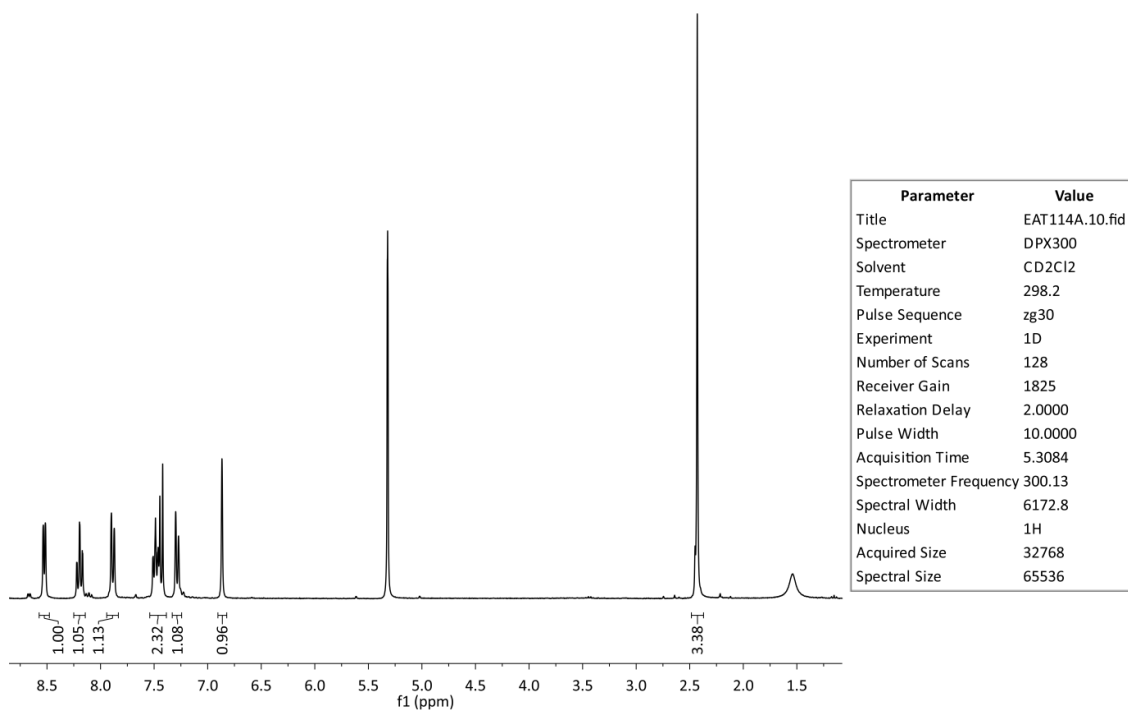


En løsning av  $\text{Au}(\text{OAc})_3$  (0.383 g, 1.02 mmol, 1.00 ekv) og 2-(*p*-tolyl)pyridin (185  $\mu\text{L}$ , 0.183 g, 1.08 mmol, 1.06 ekv) i en blanding av vann (15 mL) og TFA (15 mL) ble varmet i mikrobølgeovn ved 120 °C i 30 min. Etter nedkjøling ble den gule løsningen dekantert over i en Erlenmeyerkolbe. Hvis produktet allerede hadde startet å felle ut ble TFA tilsatt før dekanteringen for å løse opp produktet, og dermed få fjernet ureagert  $\text{Au}(\text{OAc})_3$ . Produktet ble felt ut ved å tilsette vann (50 mL). Produktet ble samlet i et sinterfilter, vasket med vann (3 x 5 mL) og dietyleter (5 mL) og tørket under en strøm av luft i ca. 60 min. Dette gav **6** som et lysegult, fast stoff (0.557 g, 92%). Produktet inneholdt forurensninger, men var tilstrekkelig rent for videre bruk.

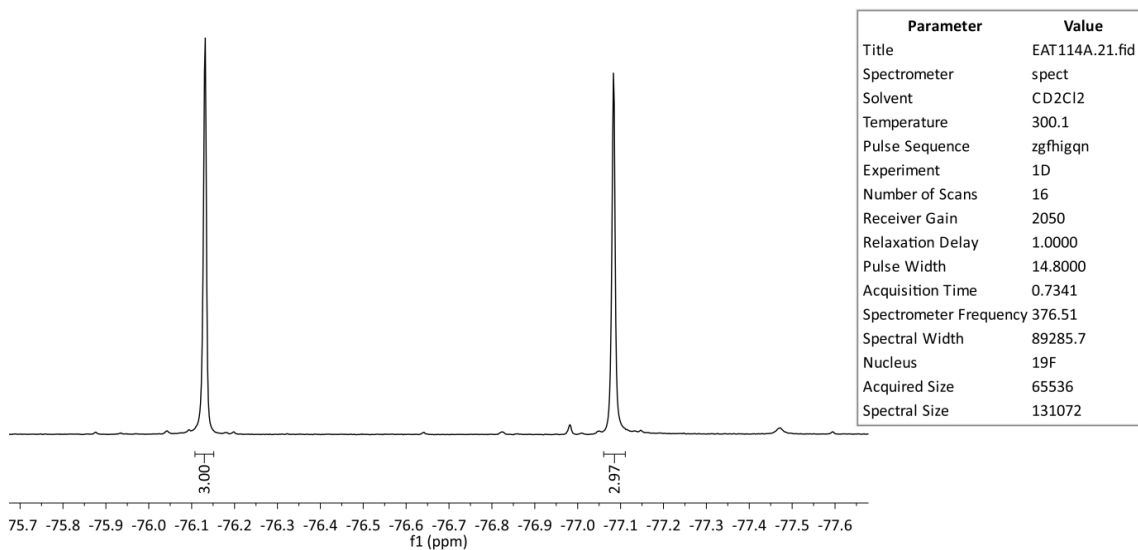
**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 MHz):  $\delta$  8.53 (d,  $J = 6.0$  Hz, 1H, 6-CH), 8.19 (ddd,  $J = 7.8, 7.8, 1.3$  Hz, 1H, 4-CH), 7.88 (d,  $J = 8.01$  Hz, 1H, 3-CH), 7.51-7.42 (m, 2H, 5,3'-CH), 7.29 (d,  $J = 7.9$ , 1H, 4'-CH), 6.87 (s, 1H, 6'-CH), 2.43 (s, 3H, Ar-CH<sub>3</sub>).

**$^{19}\text{F-NMR}$**  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 376 MHz):  $\delta$  -76.1 (s, 3F,  $\text{CF}_3$  (*trans* til N)), -77.1 (s, 3F,  $\text{CF}_3$  (*cis* til N)).

**MS** (ESI, MeCN)  $m/z$  (%): 1205 ( $[\text{2M}+\text{Na}]^+$ , 4), 859 (27), 614 ( $[\text{M}+\text{Na}]^+$ , 89), 518 (68), 478 ( $[\text{M}-\text{OCOCF}_3]^+$ , 100), 424 (76).

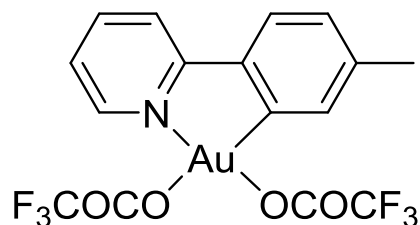


Figur 7.7:  $^1\text{H}$ -NMR-spekter av forbindelse 6 fra  $\text{Au}(\text{OAc})_3$ .



Figur 7.8:  $^{19}\text{F}$ -NMR-spekter av forbindelse 6 fra  $\text{Au}(\text{OAc})_3$ .

### Syntese av $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$ (**6**) fra $\text{Au}(\text{OH})_3$ <sup>[4, 63, 73]</sup>

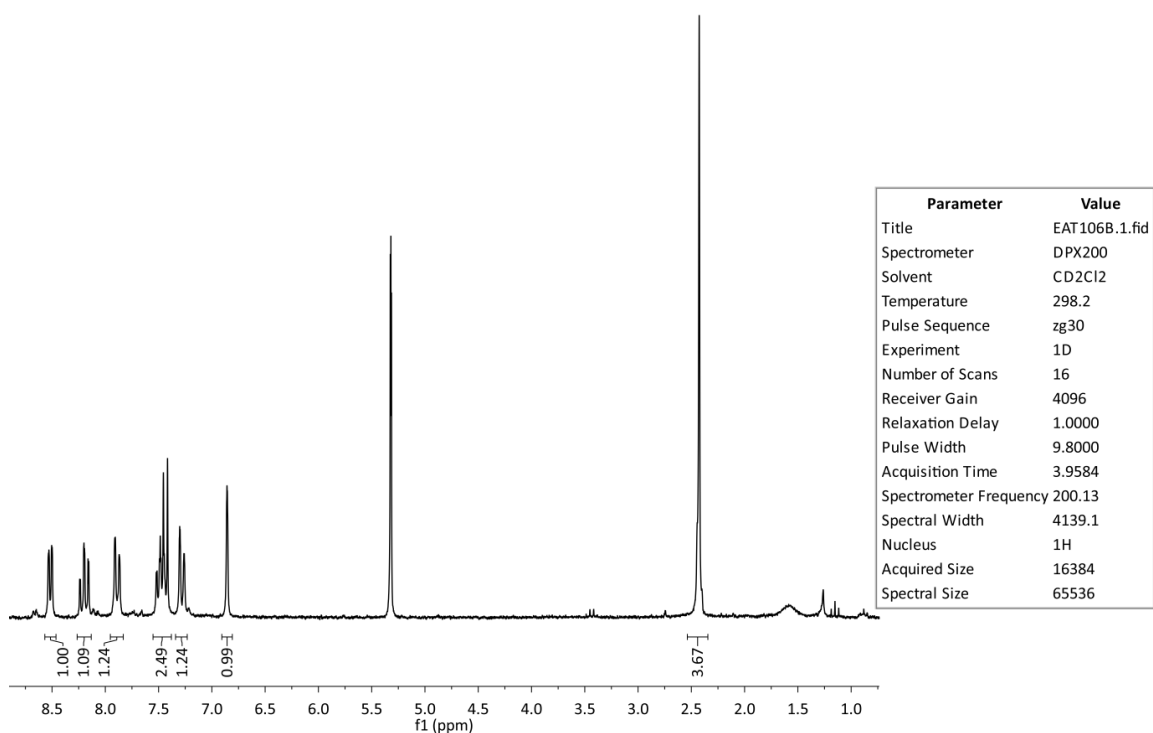


En løsning av  $\text{Au}(\text{OH})_3$  (0.255 g, 1.03 mmol, 1.00 ekv) og 2-(*p*-tolyl)pyridin (185  $\mu\text{L}$ , 1.08 mmol, 1.05 ekv) i en blanding av vann (15 mL) og TFA (15 mL) ble varmet i mikrobølgeovn ved 120 °C i 30 min. Etter nedkjøling ble den gule løsningen filtrert over i en Erlenmeyerkolbe. Produktet ble felt ut ved å tilsette vann (50 mL). Produktet ble samlet i et sinterfilter, vasket med vann (3 x 5 mL) og dietyleter (5 mL) og tørket under en strøm av luft i ca. 60 min. Dette gav **6** som et lysegult, fast stoff (0.294 g, 49%). Produktet inneholdt mer forurensninger enn produktet syntetisert fra  $\text{Au}(\text{OAc})_3$ .

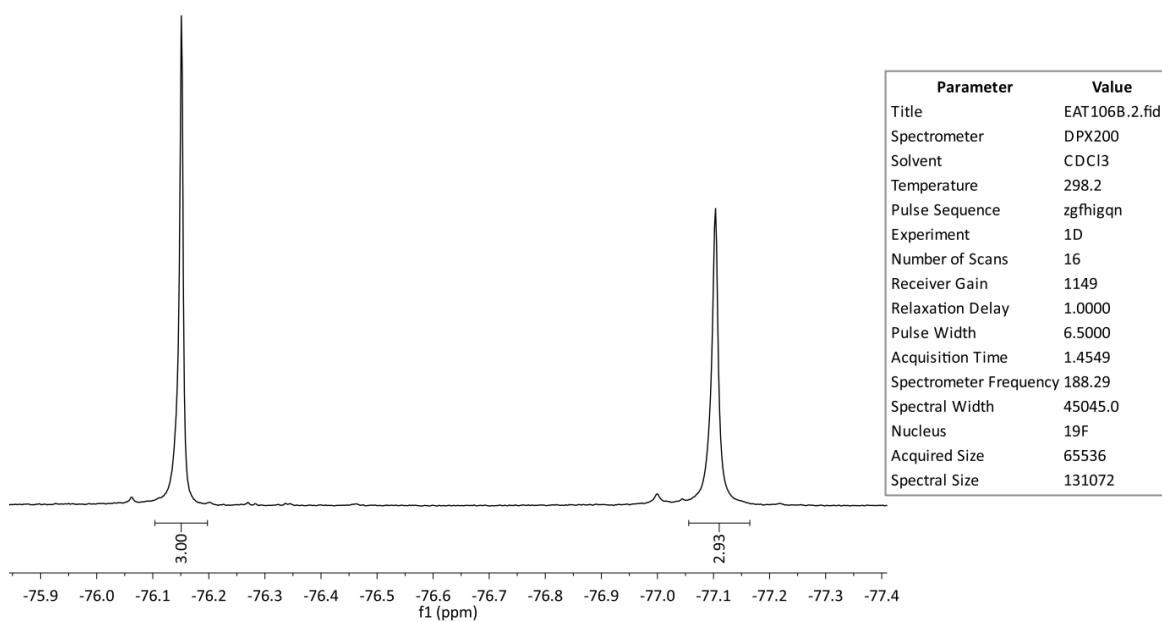
**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 200 MHz):  $\delta$  8.52 (dd,  $J = 6.1, 0.9$  Hz, 1H, 6-CH), 8.20 (ddd,  $J = 8.1, 7.67, 1.4$  Hz, 1H, 4-CH), 7.89 (dd,  $J = 8.2, 0.86$  Hz, 1H, 3-CH), 7.52-7.42 (m, 2H, 5,3'-CH), 7.32 (d,  $J = 7.8$  Hz, 1H, 4'-CH), 6.86 (s, 1H, 6'-CH), 2.43 (s, 3H, Ar-CH<sub>3</sub>).

**$^{19}\text{F-NMR}$**  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 188 MHz):  $\delta$  -76.1 (s, 3F, CF<sub>3</sub> (*trans* til N)), -77.1 (s, 3H, CF<sub>3</sub> (*cis* til N)).

**MS** (ESI, MeCN)  $m/z$  (%): 1205 ( $[\text{2M}+\text{Na}]^+$ , 19), 859 (100), 614 ( $[\text{M}+\text{Na}]^+$ , 44), 518 (44), 478 ( $[\text{M-OCOCF}_3]^+$ , 58).

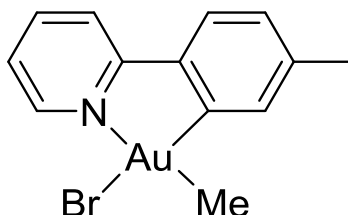


Figur 7.9:  $^1\text{H}$ -NMR-spekter av forbindelse 6 fra  $\text{Au}(\text{OH})_3$ .



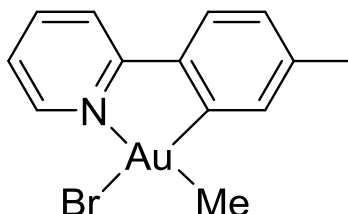
Figur 7.10:  $^{19}\text{F}$ -NMR-spekter av forbindelse 6 fra  $\text{Au}(\text{OH})_3$ .

### Syntese av AuBrMe(tpy) (**7**)<sup>[4]</sup>



Det ble gjort flere forsøk på syntese av AuBrMe(tpy) (**7**). Hver syntese har sin egen oppføring, men spektroskopiske data er kun vist for første oppføring av forbindelsen.

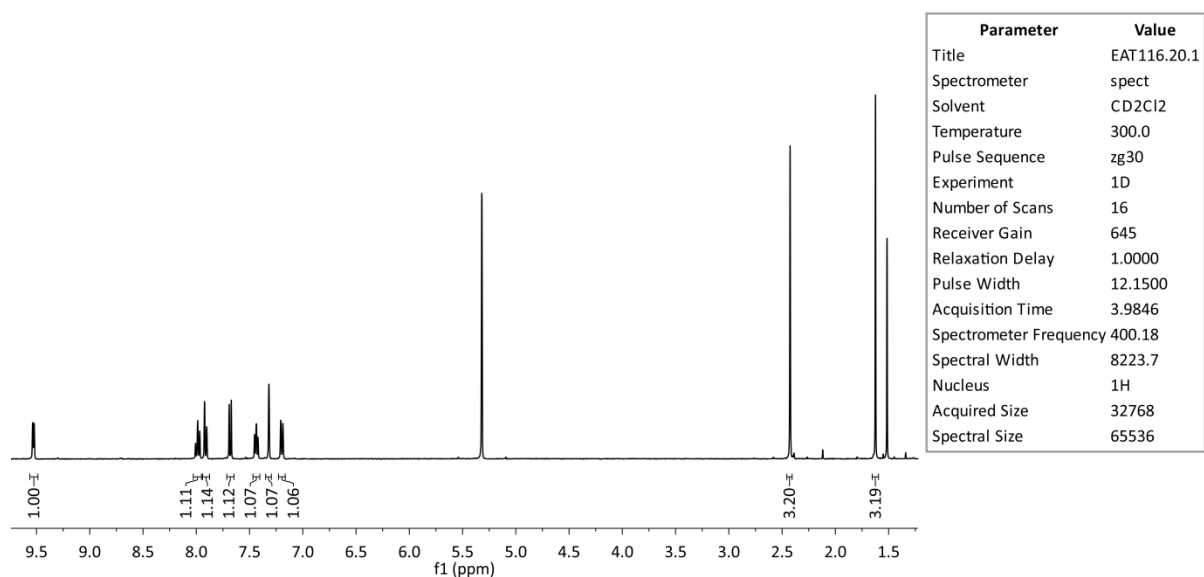
### Syntese av AuBrMe(tpy) (**7**)



En løsning av Au(OCOCF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(tpy) (**6** fra Au(OAc)<sub>3</sub>) (0.108 g, 0.183 mmol, 1.0 ekv) i THF (10 mL) ble kjølt ned på et tørris/acetonbad (-78 °C) og MeMgBr ble tilsatt (2.7 M i Et<sub>2</sub>O, 0.090 mL, 0.24 mmol, 1.3 ekv). Løsningen ble melkehvit kort tid etter tilsetningen av MeMgBr. Reaksjonen ble rørt i 1 t ved -78 °C, og 1 t ved rt. Reaksjonen gikk gradvis over til en lys, gul løsning under oppvarming til rt. THF ble fjernet *in vacuo*. Det gjenværende hvite stoffet ble løst i CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (25 mL) og vasket med vann (pH = 7, 3 x 25 mL). Den organiske fasen ble tørket over MgSO<sub>4</sub> og filtrert gjennom Celite, hvilket ga en lys, gul løsning. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ble fjernet *in vacuo* og dette gav **7** som et hvitt, fast stoff (0.068 g, 81%). Produktet var rent i henhold til <sup>1</sup>H-NMR-spekteret.

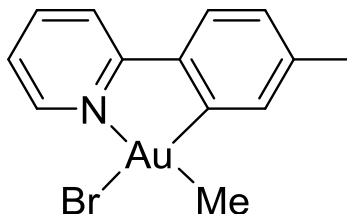
<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400 MHz): δ 9.53 (d, *J* = 5.5 Hz, 1H, 6-CH), 7.99 («t», *J* = 7.8 Hz, 1H, 4-CH), 7.91 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, 3-CH), 7.68 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H, 3'-CH), 7.44 («t», *J* = 6.5 Hz, 1H, 5-CH), 7.32 (s, 1H, 6'-CH), 7.20 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, 4'-CH), 2.43 (s, 3H, ArCH<sub>3</sub>), 1.62 (s, 3H, AuCH<sub>3</sub>).

**MS** (EI, MeCN)  $m/z$  (%): 461 ( $[M(^{81}\text{Br})]^+$ , 7), 459 ( $[M(^{79}\text{Br})]^+$ , 7), 446 ( $[M(^{81}\text{Br})\text{-Me}]^+$ , 5), 444 ( $[M(^{79}\text{Br})\text{-Me}]^+$ , 5), 380 ( $[M\text{-Br}]^+$ , 35), 365 ( $[M\text{-Br-Me}]^+$ , 4), 182 (100), 168 ( $[M\text{-Br-Me-Au}]^+$ , 35).



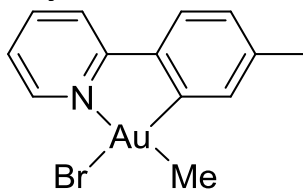
**Figur 7.11:**  $^1\text{H-NMR}$ -spekter av forbindelse 7.

### Forsøk på syntese av AuBrMe(tpy) (**7**)



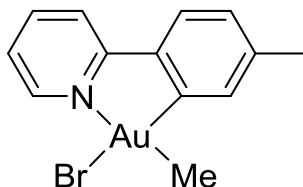
En løsning av  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$  (**6** fra  $\text{Au}(\text{OH})_3$ ) (0.209 g, 0.353 mmol, 1.0 ekv) i THF (20 mL) ble kjølt ned på et tørris/acetonbad ( $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ) og  $\text{MeMgBr}$  ble tilsatt (3.0 M i  $\text{Et}_2\text{O}$ , 0.16 mL, 0.48 mmol, 1.4 ekv). Løsningen endret ikke farge etter tilsetningen av  $\text{MeMgBr}$ . Reaksjonen ble rørt i 1 t ved  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ , og 1 t ved rt. Reaksjonsblandingen ble grønn under oppvarming til rt. THF ble fjernet *in vacuo*. Det gjenværende grønne stoffet ble løst i  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (50 mL) og vasket med vann ( $\text{pH} = 7$ , 3 x 50 mL). Den organiske fasen ble tørket over  $\text{MgSO}_4$  og filtrert gjennom Celite, hvilket ga en gul løsning.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ble fjernet *in vacuo* og dette gav **6** som et gult, fast stoff. Produktet var ikke rent i henhold til  $^1\text{H}$ -NMR-spekteret og hadde mange urenheter, spesielt i det aromatiske området.

### Forsøk på syntese av AuBrMe(tpy) (7)



En løsning av  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$  (**6** fra  $\text{Au}(\text{OH})_3$ ) (0.200 g, 0.338 mmol, 1.0 ekv) i THF (20 mL) ble gjennomstrømmet med argon (ca. 15 min) før nedkjøling på et tørris/acetonbad ( $-78^\circ\text{C}$ ). Ved tilsetning av  $\text{MeMgBr}$  (3.0 M i  $\text{Et}_2\text{O}$ , 0.18 mL, 0.54 mmol, 1.6 ekv) ble sprøytespissen ført godt ned i kolben for å sikre at all  $\text{MeMgBr}$  ble tilsatt. Løsningen endret ikke farge etter tilsetningen av  $\text{MeMgBr}$ . Reaksjonen ble rørt i 1 t ved  $-78^\circ\text{C}$ , og 1 t ved rt. Reaksjonsblandingen fikk et grønnskjær med svart bunnfall etter ca. 15 min ved rt. THF ble fjernet *in vacuo*. Det gjenværende lysegrønne, faste stoffet ble løst i  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (50 mL) og vasket med vann ( $\text{pH} = 7$ , 3 x 50 mL). Den organiske fasen ble tørket over  $\text{MgSO}_4$  og filtrert gjennom Celite, hvilket ga en klar, fargeløs løsning.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ble fjernet *in vacuo* og dette gav et hvitt, fast stoff. Produktet var ikke rent i henhold til  $^1\text{H}$ -NMR-spekteret og hadde mange urenheter, spesielt i det aromatiske området.

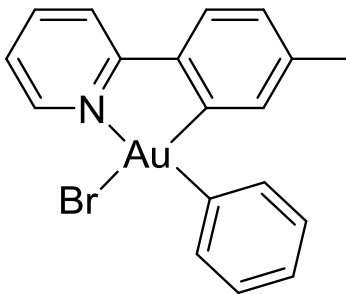
### Syntese av AuBrMe(tpy) (7)



En løsning av  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$  (**6**  $\text{Au}(\text{OAc})_3$  fra Eirin Langseth) (0.102 g, 0.173 mmol, 1.0 ekv) i THF (10 mL) ble kjølt ned på et tørris/acetonbad ( $-78^\circ\text{C}$ ) og  $\text{MeMgBr}$  ble tilsatt (2.7 M i  $\text{Et}_2\text{O}$ , 0.090 mL, 0.24 mmol, 1.4 ekv). Løsningen ble melkehvit etter tilsetningen av  $\text{MeMgBr}$ . Reaksjonen ble rørt i 1 t ved  $-78^\circ\text{C}$ , og 1 t ved rt. Reaksjonsblandingen var svakt grønn etter endt reaksjonstid. THF ble fjernet *in vacuo*. Det gjenværende lysegrønne stoffet ble løst i  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (25 mL) og vasket med vann ( $\text{pH} = 7$ , 3 x 25 mL). Den organiske fasen ble tørket over  $\text{MgSO}_4$  og filtrert gjennom Celite, hvilket gav en lys gul løsning.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ble fjernet *in vacuo* og dette gav **7** som et grått, fast stoff (0.072 g, 90%). Produktet var rent i henhold til  $^1\text{H}$ -NMR-spekteret.



### Syntese av AuBrPh(tpy) (**8**)<sup>[4]</sup>

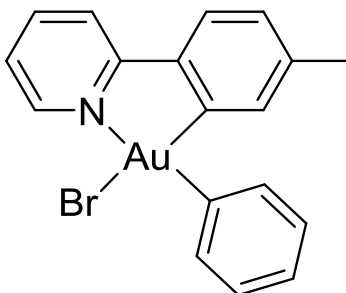


Det ble gjort flere forsøk på syntese av AuBrPh(tpy) (**8**). Hver syntese har sin egen oppføring, men spektroskopiske data er kun vist for første oppføring av forbindelsen. En oppsummering av alle synteseforsøkene kan sees i tabell?? på neste side. I de fleste av oppføringene var råproduktet en olje etter inndamping av THF istedenfor et fast stoff. I mange av tilfellene ble det ikke brukt tid på videre opparbeiding da det rene produktet aldri ble oppnådd når råproduktet var en olje.

**Tabell 7.1: Oversikt over synteseforsøk av forbindelse 8.**

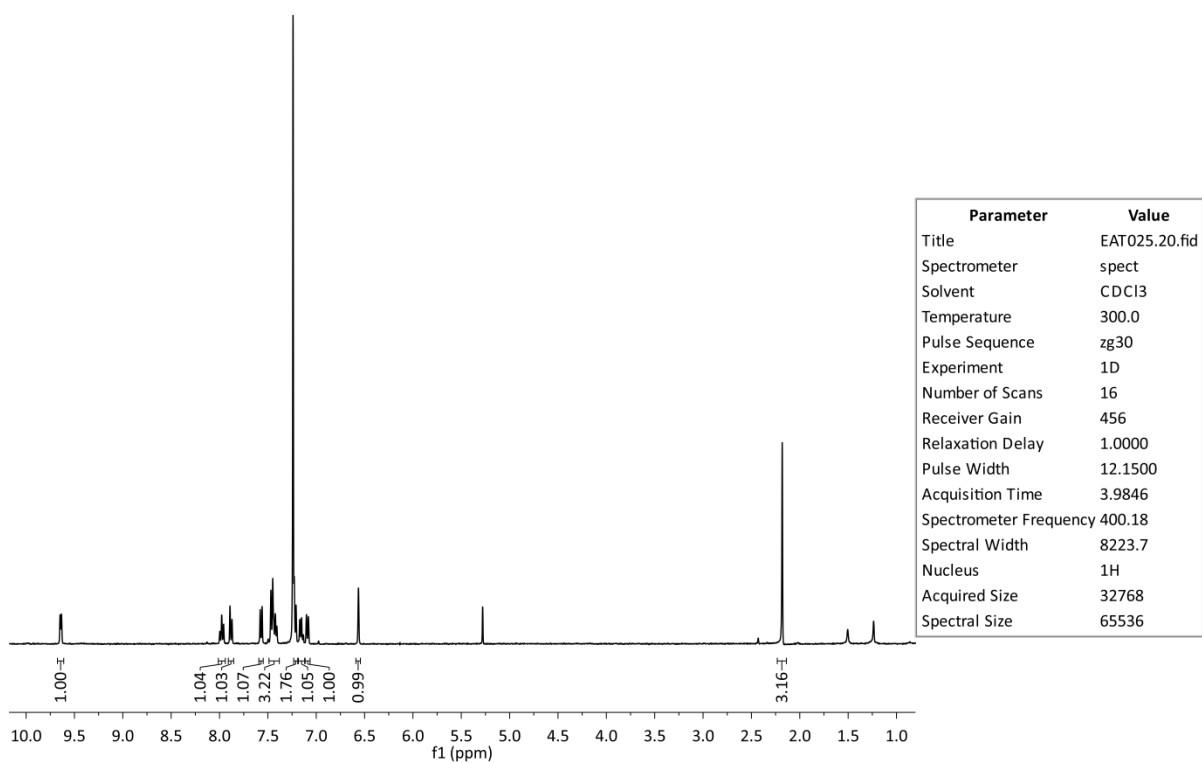
#	Start- materiale i syntese av 6	Ekv. PhMgBr	Endring ifht. litteraturprosedyre	Utseende etter inndamping av THF	Rent produkt
1	Au(OAc) <sub>3</sub>	2.1	-	Hvitt, fast stoff	Ja
2	Au(OAc) <sub>3</sub>	2.1	-	Gult, fast stoff	Nei
3	Au(OAc) <sub>3</sub>	2.0	-	Lysegult, fast stoff	Ja, etter omkrystallisering
4	Au(OAc) <sub>3</sub>	2.3	Økt mengde PhMgBr	Gult, fast stoff	Nei
5	Au(OAc) <sub>3</sub>	2.0	Rørte 45 min ved rt	Gult, fast stoff	Nei
6	Au(OAc) <sub>3</sub>	2.1	Rørte 45 min ved rt	Mørkegrønn olje	Nei
7	Au(OAc) <sub>3</sub>	2.1	Rørte 2 t ved 0 °C	Mørkegrønn olje	Nei
8	Au(OAc) <sub>3</sub>	2.1	Rørte 1 t ved 0 °C	Gul olje	Nei
9	Au(OAc) <sub>3</sub>	2.1	Rørte 30 min ved 0 °C	Gul olje	Nei
10	Au(OAc) <sub>3</sub>	2.0	3 µL 1,3-sykloheksadien tilsatt	Gul olje	Nei
11	Au(OAc) <sub>3</sub>	2.0	6 µL 1,3-sykloheksadien tilsatt	Grå olje	Nei
12	Au(OH) <sub>3</sub>	2.1	1 t ved 0 °C. Gjennomstrømming av argon i 15 min.	Svart olje	Nei
13	Au(OH) <sub>3</sub>	2.1	5.4 µL etanol tilsatt, 50 min ved 0 °C	Mørkegrønn olje	Nei
14	Au(OH) <sub>3</sub>	1.8	50 µL etanol tilsatt, 1 t ved 0 °C	Mørkegrønn olje	Nei
15	Au(OH) <sub>3</sub>	2.1	OmkrySTALLISERT 6b	Svart olje	Nei

### Syntese av AuBrPh(tpy) (**8**)



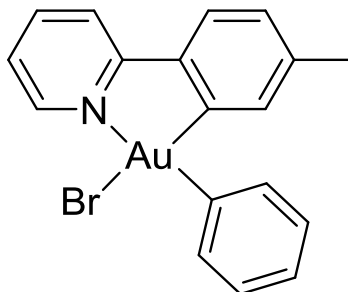
En løsning av  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$  (**6** fra  $\text{Au}(\text{OAc})_3$ ) (0.101 g, 0.171 mmol, 1.0 ekv) i THF (10 mL) ble kjølt ned på et tørris/acetonebad ( $-78^\circ\text{C}$ ) og  $\text{PhMgBr}$  ble tilsatt (1.0 M i THF, 0.35 mL, 0.35 mmol, 2.1 ekv). Ingen fargeendring ble observert etter tilsetningen av  $\text{PhMgBr}$ . Reaksjonen ble rørt i 1 t ved  $-78^\circ\text{C}$ , og 1 t ved rt. Løsningen var lys gul etter endt reaksjonstid. THF ble fjernet *in vacuo*. Det gjenværende hvite stoffet ble løst i  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (25 mL) og vasket med vann (pH = 7, 3 x 25 mL). Den organiske fasen ble tørket over  $\text{MgSO}_4$  og filtrert gjennom Celite, hvilket gav en lys, gul løsning.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ble fjernet *in vacuo* og dette gav **8** som et hvitt, fast stoff (0.067 g, 75%). Produktet var rent i henhold til  $^1\text{H}$ -NMR-spekteret.

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  9.64 (d,  $J = 5.4$  Hz, 1H, 6-CH), 7.98 («t»,  $J = 7.8$ , 1H, 4-CH), 7.88 (d,  $J = 8.1$  Hz, 1H, 3-CH), 7.57 (d,  $J = 7.8$  Hz, 1H, 3'-CH), 7.50-7.41 (m, 3H, 5,*o*-CH), 7.25-7.21 (m, 2H, *m*-CH), 7.15 («t»,  $J = 7.1$  Hz, 1H, *p*-CH), 7.09 (d,  $J = 7.8$  Hz, 4'-CH), 6.56 (s, 1H, 6'-CH), 2.18 (s, 3H,  $\text{ArCH}_3$ ).



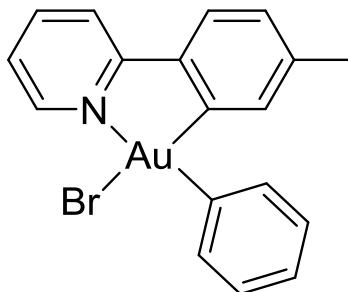
**Figur 7.12:**  $^1\text{H}$ -NMR-spekter av forbindelse 8.

### Forsøk på syntese av AuBrPh(tpy) (8)



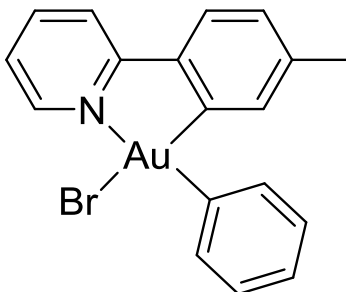
En løsning av  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$  (**6** fra  $\text{Au}(\text{OAc})_3$ ) (0.202 g, 0.341 mmol, 1.0 ekv) i THF (20 mL) ble kjølt ned på et tørris/acetonebad ( $-78^\circ\text{C}$ ) og  $\text{PhMgBr}$  ble tilsatt (1.0 M i THF, 0.70 mL, 0.70 mmol, 2.1 ekv). Ingen fargeendring ble observert etter tilsetningen av  $\text{PhMgBr}$ . Reaksjonen ble rørt i 1 t ved  $-78^\circ\text{C}$ , og 1 t ved rt. Løsningen var mørk gul etter endt reaksjonstid. THF ble fjernet *in vacuo*. Det gjenværende lysegule stoffet ble løst i  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (50 mL) og vasket med vann (pH = 7, 3 x 50 mL). Den organiske fasen ble tørket over  $\text{MgSO}_4$  og filtrert gjennom Celite, hvilket gav en lys, gul løsning.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ble fjernet *in vacuo* og dette gav et gult, fast stoff. Produktet var ikke rent i henhold  $^1\text{H}$ -NMR. Produktet ble filtrert en ekstra gang gjennom Celite samt omkrystallisert fra  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /pentan uten å få et rent produkt.

### Syntese av AuBrPh(tpy) (**8**)



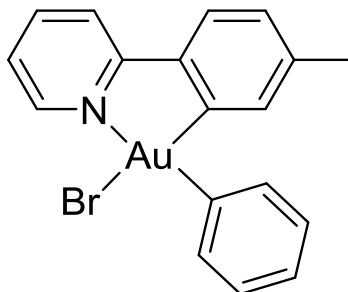
En løsning av  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$  (**6** fra  $\text{Au}(\text{OAc})_3$ ) (0.104 g, 0.176 mmol, 1.0 ekv) i THF (10 mL) ble kjølt ned på et tørris/acetonebad ( $-78^\circ\text{C}$ ) og  $\text{PhMgBr}$  ble tilsatt (1.0 M i THF, 0.35 mL, 0.35 mmol, 2.0 ekv). Ingen fargeendring ble observert etter tilsetningen av  $\text{PhMgBr}$ . Reaksjonen ble rørt i 1 t ved  $-78^\circ\text{C}$ , og 1 t ved rt. Løsningen var lys gul etter endt reaksjonstid. THF ble fjernet *in vacuo*. Det gjenværende lysegule stoffet ble løst i  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (25 mL) og vasket med vann (pH = 7, 3 x 25 mL). Den organiske fasen ble tørket over  $\text{MgSO}_4$  og filtrert gjennom Celite, hvilket gav en lys gul løsning.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ble fjernet *in vacuo* og dette gav en gul olje. Produktet var ikke rent i henhold til  $^1\text{H}$ -NMR, og ble omkrystallisert fra  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /heksan til det rene produktet **8**.

### Forsøk på syntese av AuBrPh(tpy) (8)



En løsning av  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$  (**6** fra  $\text{Au}(\text{OAc})_3$ ) (0.102 g, 0.173 mmol, 1.0 ekv) i THF (10 mL) ble kjølt ned på et tørris/acetonebad ( $-78^\circ\text{C}$ ) og  $\text{PhMgBr}$  ble tilsatt (1.0 M i THF, 0.39 mL, 0.39 mmol, 2.3 ekv). Ingen fargeendring ble observert etter tilsetningen av  $\text{PhMgBr}$ . Reaksjonen ble rørt i 1 t ved  $-78^\circ\text{C}$ , og 1 t ved rt. Løsningen var gul etter endt reaksjonstid. THF ble fjernet *in vacuo*. Det gjenværende gule stoffet ble løst i  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (25 mL) og vasket med vann ( $\text{pH} = 7$ , 3 x 25 mL). Den organiske fasen ble tørket over  $\text{MgSO}_4$  og filtrert gjennom Celite, hvilket gav en lys gul løsning.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ble fjernet *in vacuo* og dette gav et gult, fast stoff. Produktet var ikke rent i henhold til  $^1\text{H}$ -NMR, og ble omkrystallisert fra  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /heksan uten å få et rent produkt.

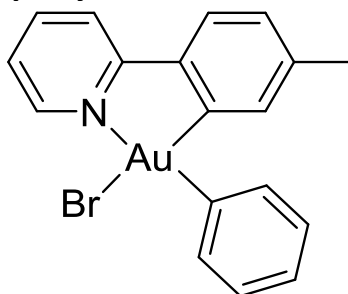
### Forsøk på syntese av AuBrPh(tpy) (8)



En løsning av  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$  (**6** fra  $\text{Au}(\text{OAc})_3$ ) (0.104 g, 0.176 mmol, 1.0 ekv) i THF (10 mL) ble kjølt ned på et tørris/acetonebad ( $-78^\circ\text{C}$ ) og  $\text{PhMgBr}$  ble tilsatt (1.0 M i THF, 0.35 mL, 0.35 mmol, 2.0 ekv). Ingen fargeendring ble observert etter tilsetningen av  $\text{PhMgBr}$ . Reaksjonen ble rørt i 1 t ved  $-78^\circ\text{C}$ , og 45 min ved rt. Løsningen var gul etter endt reaksjonstid. THF ble fjernet *in vacuo*. Det gjenværende gule stoffet ble løst i  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (25 mL) og vasket med vann ( $\text{pH} = 7$ , 3 x 25 mL). Den organiske fasen ble tørket over  $\text{MgSO}_4$  og filtrert gjennom Celite, hvilket gav en gul løsning.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ble fjernet *in vacuo* og dette gav et gult, fast stoff. Produktet var ikke rent i henhold til  $^1\text{H}$ -NMR og ble omkrystallisert fra  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /heksan uten å få et rent produkt.

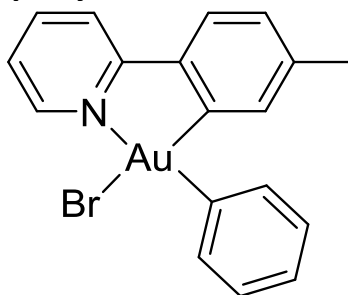


### Forsøk på syntese av AuBrPh(tpy) (8)



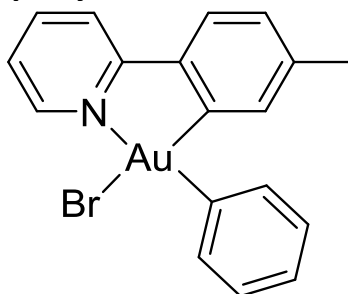
En løsning av  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$  (**6** fra  $\text{Au}(\text{OAc})_3$ ) (0.104 g, 0.176 mmol, 1.0 ekv) i THF (10 mL) ble kjølt ned på et tørris/acetonbad ( $-78^\circ\text{C}$ ) og  $\text{PhMgBr}$  ble tilsatt (3.0 M i  $\text{Et}_2\text{O}$ , 0.12 mL, 0.36 mmol, 2.1 ekv). Ingen fargeendring ble observert etter tilsetningen av  $\text{PhMgBr}$ . Reaksjonen ble rørt i 1 t ved  $-78^\circ\text{C}$ , og 45 min ved rt. Løsningen hadde et grønnskjær med svarte partikler i bunnen av reaksjonskolben etter endt reaksjonstid. THF ble fjernet *in vacuo*. Den gjenværende mørkegrønne oljen ble løst i  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (25 mL) og vasket med vann (pH = 7, 3 x 25 mL). Den organiske fasen ble tørket over  $\text{MgSO}_4$  og filtrert gjennom Celite, hvilket gav en gul løsning.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ble fjernet *in vacuo* og dette gav en gul olje. Produktet var ikke rent i henhold til  $^1\text{H}$ -NMR-spekteret og hadde mange urenheter, spesielt i det aromatiske området.

### Forsøk på syntese av AuBrPh(tpy) (8)



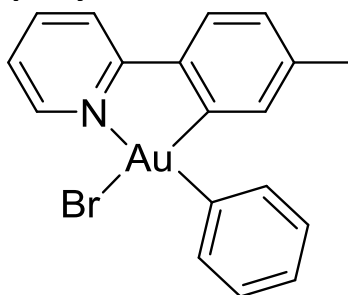
En løsning av  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$  (**6** fra  $\text{Au}(\text{OAc})_3$ ) (0.101 g, 0.171 mmol, 1.0 ekv) i THF (10 mL) ble kjølt ned på et tørris/aceton bad ( $-78^\circ\text{C}$ ) og  $\text{PhMgBr}$  ble tilsatt (3.0 M i  $\text{Et}_2\text{O}$ , 0.12 mL, 0.36 mmol, 2.1 ekv). Ingen fargeendring ble observert etter tilsetningen av  $\text{PhMgBr}$ . Reaksjonen ble rørt i 1 t ved  $-78^\circ\text{C}$ , og 2 t ved  $0^\circ\text{C}$ . Etter ca. 1 t og 50 min ved  $0^\circ\text{C}$  ble løsningen mørk grønn. THF ble fjernet *in vacuo* til en mørkegrønn olje som ikke ble videre opparbeidet.

### Forsøk på syntese av AuBrPh(tpy) (8)



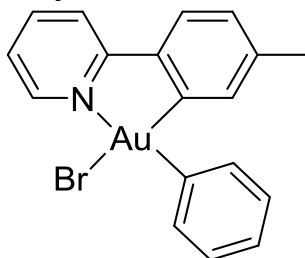
En løsning av  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$  (**6** fra  $\text{Au}(\text{OAc})_3$ ) (0.103 g, 0.175 mmol, 1.0 ekv) i THF (10 mL) ble kjølt ned på et tørris/acetonbad ( $-78^\circ\text{C}$ ) og  $\text{PhMgBr}$  ble tilsatt (3.0 M i  $\text{Et}_2\text{O}$ , 0.12 mL, 0.36 mmol, 2.1 ekv). Ingen fargeendring ble observert etter tilsetningen av  $\text{PhMgBr}$ . Reaksjonen ble rørt i 1 t ved  $-78^\circ\text{C}$ , og 1 t ved  $0^\circ\text{C}$ . Reaksjonsblandingen var fortsatt gul etter endt reaksjonstid. THF ble fjernet *in vacuo* til en gul, seig olje. Den gule oljen ble løst i  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (25 mL) og vasket med vann (pH = 7, 3 x 25 mL). Den organiske fasen ble tørket over  $\text{MgSO}_4$  og filtrert gjennom Celite, hvilket gav en gul løsning.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ble fjernet *in vacuo* til å gi et gult fast stoff. Produktet var ikke rent i henhold til  $^1\text{H-NMR}$ . Det urene produktet ble vasket og filtrert igjen uten å få et rent produkt.

### Forsøk på syntese av AuBrPh(tpy) (8)



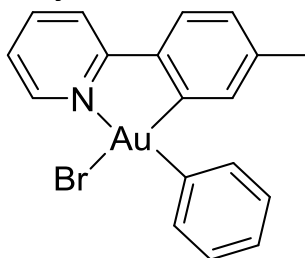
En løsning av  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$  (**6** fra  $\text{Au}(\text{OAc})_3$ ) (0.102 g, 0.173 mmol, 1.0 ekv) i THF (10 mL) ble kjølt ned på et tørris/acetonbad ( $-78^\circ\text{C}$ ) og  $\text{PhMgBr}$  ble tilsatt (3.0 M i  $\text{Et}_2\text{O}$ , 0.12 mL, 0.36 mmol, 2.1 ekv). Ingen fargeendring ble observert etter tilsetningen av  $\text{PhMgBr}$ . Reaksjonen ble rørt i 1 t ved  $-78^\circ\text{C}$ , og 30 min ved  $0^\circ\text{C}$ . Reaksjonsblandingen var fortsatt gul etter endt reaksjonstid. THF ble fjernet *in vacuo* til en gul, seig olje. Reaksjonen ble ikke videre opparbeidet.

### Forsøk på syntese av AuBrPh(tpy) (8)



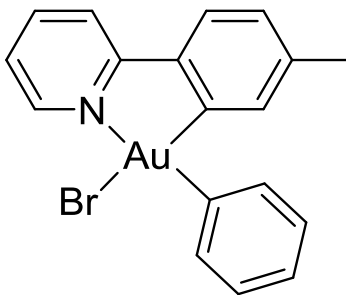
En løsning av  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$  (**6** fra  $\text{Au}(\text{OAc})_3$ ) (0.109 g, 0.184 mmol, 1.0 ekv) i THF (10 mL) ble kjølt ned på et tørris/acetonbad ( $-78^\circ\text{C}$ ) og  $\text{PhMgBr}$  ble tilsatt (3.0 M i  $\text{Et}_2\text{O}$ , 0.12 mL, 0.36 mmol, 2.0 ekv). Ingen fargeendring ble observert etter tilsetningen av  $\text{PhMgBr}$ . Reaksjonen ble rørt i 50 min ved  $-78^\circ\text{C}$ . 1,3-Syklooktadien (3.0  $\mu\text{L}$ , 0.032 mmol, 0.17 ekv) ble tilsatt reaksjonsblandingen, og blandingen ble rørt i 1 t ved  $0^\circ\text{C}$ . Reaksjonsblandingen var fortsatt gul etter endt reaksjonstid. THF ble fjernet *in vacuo* til en gul, seig olje. Den gule oljen ble løst i  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (25 mL) og vasket med vann (pH = 7, 3 x 25 mL). Den organiske fasen ble tørket over  $\text{MgSO}_4$  og filtrert gjennom Celite, hvilket gav en gul løsning.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ble fjernet *in vacuo* til å gi et gult fast stoff. Produktet var ikke rent i henhold til  $^1\text{H-NMR}$ .

### Forsøk på syntese av AuBrPh(tpy) (8)



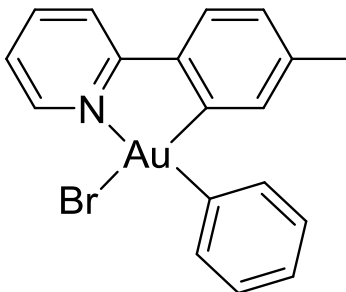
En løsning av  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$  (**6** fra  $\text{Au}(\text{OAc})_3$ ) (0.107 g, 0.181 mmol, 1.0 ekv) i THF (10 mL) ble kjølt ned på et tørris/acetonbad ( $-78^\circ\text{C}$ ) og  $\text{PhMgBr}$  ble tilsatt (3.0 M i  $\text{Et}_2\text{O}$ , 0.12 mL, 0.36 mmol, 2.0 ekv). Ingen fargeendring ble observert etter tilsetningen av  $\text{PhMgBr}$ . Reaksjonen ble rørt i 1 t ved  $-78^\circ\text{C}$ . 1,3-Syklooktadien (6.0  $\mu\text{L}$ , 0.063 mmol, 0.35 ekv) ble tilsatt reaksjonsblandingen, og blandingen ble rørt i 1 t ved  $0^\circ\text{C}$ . Reaksjonsblandingen var fortsatt gul etter endt reaksjonstid. THF ble fjernet *in vacuo* til en grå olje. Oljen ble ikke videre opparbeidet.

### Forsøk på syntese av AuBrPh(tpy) (8)



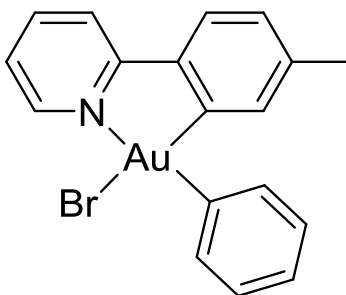
En løsning av  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$  (**6** fra  $\text{Au}(\text{OH})_3$ ) (0.101 g, 0.170 mmol, 1.0 ekv) i THF (10 mL) ble gjennomstrømmet med argon (ca. 15 min) før nedkjøling på et tørris/acetonebad ( $-78^\circ\text{C}$ ). Ved tilsetning av  $\text{PhMgBr}$  (3.0 M i  $\text{Et}_2\text{O}$ , 0.12 mL, 0.36 mmol, 2.1 ekv) ble sprøytespissen ført godt ned i kolben for å sikre at all  $\text{PhMgBr}$  ble tilsatt. Reaksjonen ble rørt i 1 t ved  $-78^\circ\text{C}$ , og 1 t ved  $0^\circ\text{C}$ . THF ble fjernet *in vacuo* til en svart olje. Oljen ble ikke videre opparbeidet.

### Forsøk på syntese av AuBrPh(tpy) (8)



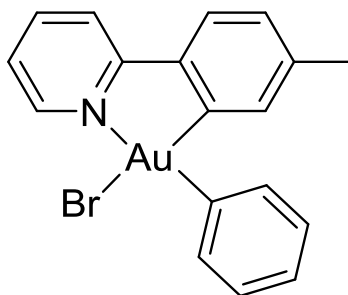
En løsning av  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$  (**6** fra  $\text{Au}(\text{OH})_3$ ) (52 mg, 0.088 mmol, 1.0 ekv) i THF (5 mL) ble kjølt ned på et tørris/acetonebad ( $-78^\circ\text{C}$ ) og  $\text{PhMgBr}$  ble tilsatt (3.0 M i  $\text{Et}_2\text{O}$ , 0.060 mL, 0.18 mmol, 2.1 ekv). Ingen fargeendring ble observert etter tilsetningen av  $\text{PhMgBr}$ . Reaksjonen ble rørt i 1 t ved  $-78^\circ\text{C}$ . Etter 5 min ved  $0^\circ\text{C}$  ble konsentrert etanol (5.4  $\mu\text{L}$ , 0.093 mmol) i THF (1 mL) tilsatt for å fjerne overskuddet (1.1 ekv) av  $\text{PhMgBr}$ . Reaksjonsblandingen ble rørt i 50 min ved  $0^\circ\text{C}$ . Reaksjonsblandingen var lys gul etter endt reaksjonstid. THF ble fjernet *in vacuo* til en mørkegrønn olje. Oljen ble ikke videre opparbeidet.

### Forsøk på syntese av AuBrPh(tpy) (8)



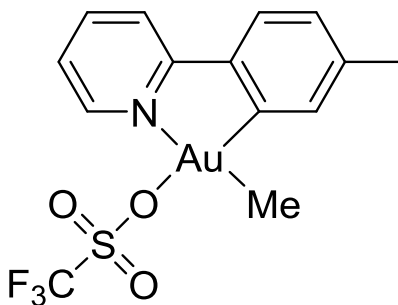
En løsning av  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$  (**6** fra  $\text{Au}(\text{OH})_3$ ) (58 mg, 0.098 mmol, 1.0 ekv) i THF (5 mL) ble kjølt ned på et tørris/acetonbad ( $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ) og  $\text{PhMgBr}$  ble tilsatt (3.0 M i  $\text{Et}_2\text{O}$ , 0.060 mL, 0.18 mmol, 1.8 ekv). Ingen fargeendring ble observert etter tilsetningen av  $\text{PhMgBr}$ . Reaksjonen ble rørt i 1 t ved  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ . Etter 5 min ved  $0\text{ }^\circ\text{C}$  ble konsentrert etanol (50  $\mu\text{L}$ , 0.87 mmol) tilsatt for å fjerne overskuddet av  $\text{PhMgBr}$ . Reaksjonsblandingen ble rørt i 1 t ved  $0\text{ }^\circ\text{C}$ . Reaksjonsblandingen var lys gul etter endt reaksjonstid. THF ble fjernet *in vacuo* til en mørkegrønn olje. Oljen ble ikke videre opparbeidet.

### Forsøk på syntese av AuBrPh(tpy) (8)



En løsning av omkrystallisert  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$  (**6** fra  $\text{Au}(\text{OH})_3$ ) (0.120 g, 0.203 mmol, 1.0 ekv) i THF (12 mL) ble kjølt ned på et tørris/acetonbad ( $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ) og  $\text{PhMgBr}$  ble tilsatt (3.0 M i  $\text{Et}_2\text{O}$ , 0.15 mL, 0.45 mmol, 2.1 ekv). Ingen fargeendring ble observert etter tilsetningen av  $\text{PhMgBr}$ . Reaksjonen ble rørt i 1 t ved  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  og i 1 t ved rt. Reaksjonsblandingen var mørk grønn med svart bunnfall etter endt reaksjonstid. THF ble fjernet *in vacuo* til en svart olje. Råproduktet ble ikke videre opparbeidet.

### Syntese av AuMe(OTf)(tpy) (**9**)<sup>[60]</sup>



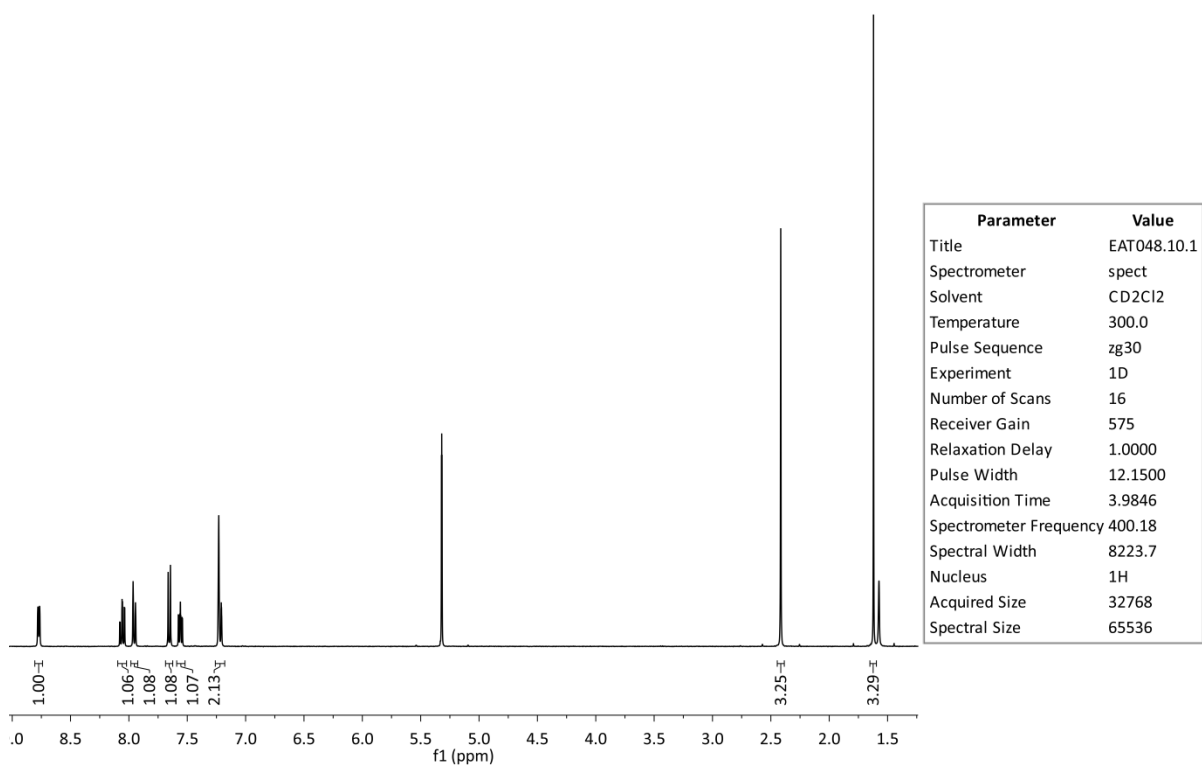
2,2,2-Trifluoretanol (20 mL) ble tilsatt en blanding av AuBrMe(tpy) (**7**) (84 mg, 0.18 mmol, 1.0 ekv) og AgOSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> (91 mg, 0.35 mmol, 1.9 ekv). Reaksjonsblandingen ble rørt i fravær av lys ved rt i 2 d. Reaksjonsblandingen ble gradvis mer lilla. Løsningsmiddelet ble fjernet *in vacuo*. Det gjenværende faste, lilla stoffet ble løst i CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (25 mL) og kanyelfiltrert til en klar, fargeløs løsning. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ble fjernet *in vacuo* og produktet ble omkrystallisert fra CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O. Fargeløse nåler av **9** (61 mg, 63%) krystalliserte ut i løpet av et døgn.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400 MHz): δ 8.77 (d, *J* = 5.5 Hz, 1H, 6-CH), 8.06 (ddd, *J* = 7.6, 7.6 1.6 Hz, 1H, 4-CH), 7.95 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H, 3-CH), 7.65 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H, 3'-CH), 7.56 (ddd, *J* = 7.1, 5.6, 1.2 Hz, 1H, 5-CH), 7.24-7.20 (m, 2H, 4',6'-CH), 2.41 (s, 3H, Ar-CH<sub>3</sub>), 1.62 (s, 3H, Au-CH<sub>3</sub>).

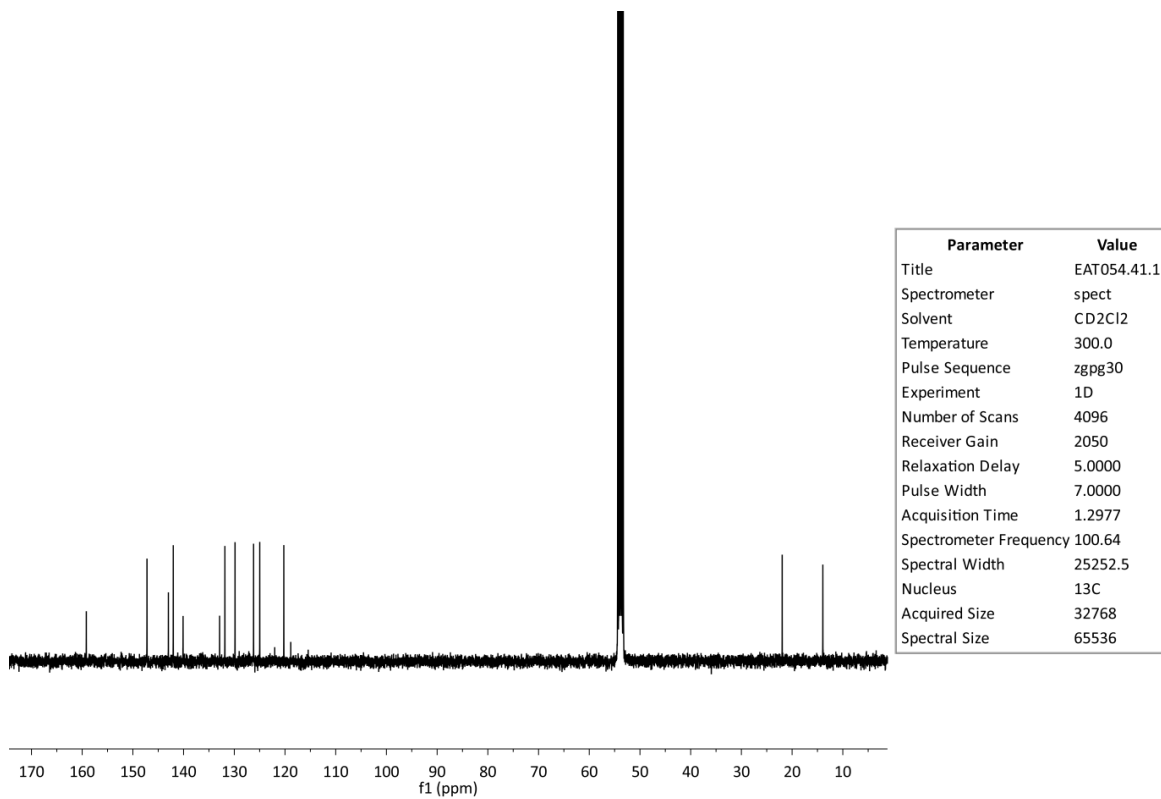
**<sup>19</sup>F- NMR** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 188 MHz): δ - 80.0 (s, 3H, CF<sub>3</sub>).

**MS** (EI, MeCN) *m/z* (%): 514 ([M-Me]<sup>+</sup>, 3), 380 ([M-(OTf)]<sup>+</sup>, 2), 182 (100), 168 ([M-Me-(OTf)-Au]<sup>+</sup>, 6).

**<sup>12</sup>C-NMR** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 100 MHz): δ 159.2, 147.2, 143.0, 142.0, 140.1, 132.9, 131.9, 129.9, 126.2, 125.0, 120.5 (q, *J*<sub>F-C</sub> = 316 Hz), 120,2, 22.0, 13.9.



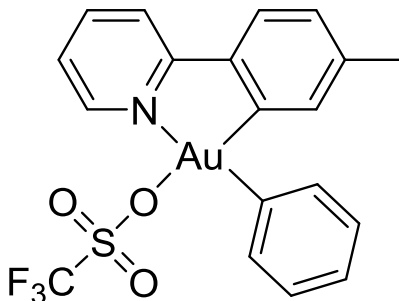
Figur 7.13:  $^1\text{H}$ -NMR-spekter av forbindelse 9.



Figur 7.14:  $^{13}\text{C}$ -NMR-spekter av forbindelse 9.

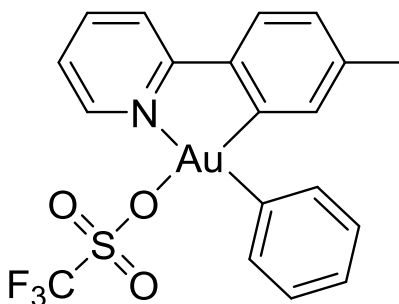


### Syntese av AuPh(OTf)(tpy) (**10**)



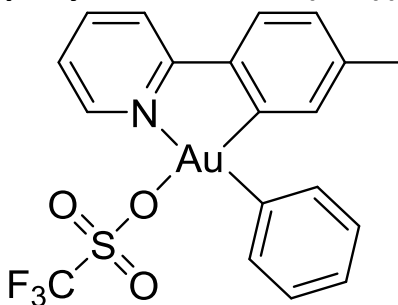
Det ble gjort flere forsøk på syntese av AuPh(OTf)(tpy) (**10**). Hver syntese har sin egen oppføring, men spektroskopiske data er kun vist for sjette og siste oppføring av forbindelsen. For femte og sjette oppføring av forbindelsen er det tatt opp krystallografiske data. De krystallografiske dataene er vist i Appendiks.

### Forsøk på syntese av AuPh(OTf)(tpy) (**10**)



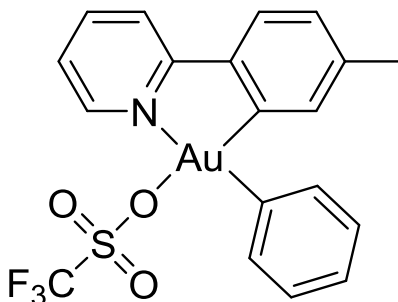
2,2,2-Trifluoretanol (10 mL) ble tilsatt en blanding av AuBrPh(tpy) (**8**) (47 mg, 0.090 mmol, 1.0 ekv) og AgOSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> (83 mg, 0.32 mmol, 3.6 ekv). Reaksjonsblandingen ble rørt i fravær av lys ved rt i 2 d. Reaksjonsblandingen ble gradvis mer lilla i løpet av reaksjonstiden. Løsningsmiddelet ble fjernet *in vacuo*. Det gjenværende faste, lilla stoffet ble løst i CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (15 mL) og kanylfiltrert til en lyserosa løsning. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ble fjernet *in vacuo* og produktet ble forsøkt omkrystallisert fra CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O uten å få utfelling.

### Forsøk på syntese av AuPh(OTf)(tpy) (10)



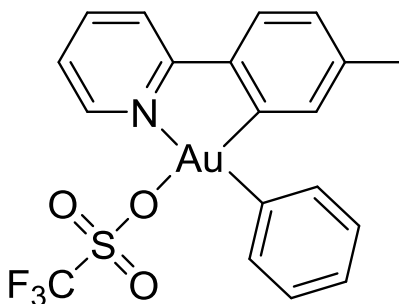
2,2,2-Trifluoretanol (20 mL) ble tilsatt en blanding av AuBrPh(tpy) (**8**) (95 mg, 0.18 mmol, 1.0 ekv) og AgOSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> (80 mg, 0.31 mmol, 1.7 ekv). Reaksjonsblandingen ble rørt i fravær av lys ved rt i 2 d. Reaksjonsblandingen ble gradvis mer lilla i løpet av reaksjonstiden. Løsningsmiddelet ble fjernet *in vacuo*. Det gjenværende faste, lilla stoffet ble løst i CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (25 mL) og filtrert vha. et foldefilter til en lyserosa løsning. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ble fjernet *in vacuo* til et lyserosa, fast stoff. Produktet ble omkrystallisert fra CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/pentan. Produktet var ikke rent i henhold til <sup>1</sup>H-NMR.

### Forsøk på syntese av AuPh(OTf)(tpy) (10)



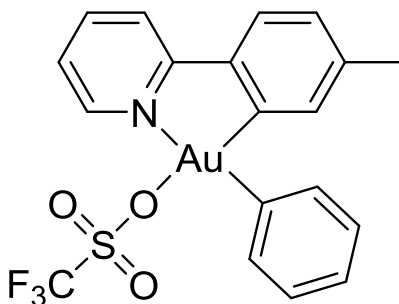
2,2,2-Trifluoretanol (10 mL) ble tilsatt en blanding av AuBrPh(tpy) (**8**) (35 mg, 0.067 mmol, 1.0 ekv) og AgOSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> (20 mg, 0.078 mmol, 1.2 ekv). Reaksjonsblandingen ble rørt i fravær av lys ved rt i 2 d. Reaksjonsblandingen gikk over til og bli en svart løsning i løpet av de første 24 t. Løsningsmiddelet ble fjernet *in vacuo* til en svart olje. Oljen ble løst i CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (15 mL) og kanylefiltrert til en brun væske. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ble fjernet *in vacuo* til et brunt, fast stoff. Produktet ble forsøkt omkrystallisert fra CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/pentan uten å få utfelling.

### Syntese av AuPh(OTf)(tpy) (**10**)



2,2,2-Trifluoetanol (10 mL) ble tilsatt en blanding av AuBrPh(tpy) (**8**) (48 mg, 0.092 mmol, 1.0 ekv) og AgOSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> (38 mg, 0.15 mmol, 1.6 ekv). Reaksjonsblandingen ble rørt i fravær av lys ved rt i 2 d. Reaksjonsblandingen ble gradvis mer lilla i løpet av reaksjonstiden. Løsningsmiddelet ble fjernet *in vacuo*. Det gjenværende faste, lilla stoffet løst i CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (25 mL) og kanylefiltrert til en lyserosa løsning. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ble fjernet *in vacuo* og produktet ble omkrystallisert fra CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/pentan. Produktet (**10**) felte ut som et hvitt, fast stoff. Krystaller til énkrySTALL røntgendiffraksjon ble grodd ved hjelp av sakte diffusjon mellom en konsentrert løsning av produktet i CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> og pentan i kjøleskap. Krystallografiske data er vist i Appendiks.

### Syntese av AuPh(OTf)(tpy) (**10**)



AuBrPh(tpy) (**8** fra Eirin Langseth) (94 mg, 0.18 mmol, 1.0 ekv) og 2,2,2-trifluoretanol (20 mL) ble tilsatt i en Schlenk-kolbe. AgOSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> (78 mg, 0.30 mmol, 1.7 ekv) ble veid ut i hanskeboks og tilsatt reaksjonskolben. Reaksjonsblandingen ble rørt i fravær av lys ved rt i 2 d. Reaksjonsblandingen ble gradvis mer lilla i løpet av reaksjonstiden. Løsningsmiddelet ble fjernet *in vacuo* (vakuuminlinje). Det gjenværende faste, lilla stoffet ble løst i CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (25 mL) og kanylefiltrert til en lyserosa løsning. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ble fjernet *in vacuo* (vakuuminlinje) og produktet ble omkrystallisert fra CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/pentan. Produktet **10** felte ut som et hvitt, fast stoff (84 mg, 79 %). Produktet inneholdt forurensninger. Krystaller til énkrySTALL røntgendiffraksjon og elementanalyse ble grodd i hanskeboks ved hjelp av sakte diffusjon mellom en konsentrert løsning av produktet i CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> og pentan. Krystallografiske data er vist i Appendiks.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 600 MHz): δ 8.85 (d, *J* = 5.4 Hz, 1 H, 6-CH), 8.09 (ddd, *J* = 7.6, 7.6, 1.6 Hz, 1H, 4-CH), 7.98 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H, 3-CH), 7.62-7.57 (m, 4H, 3', 5, *o*-CH), 7.31-7.27 (m, 3H, *m,p*-CH), 7.16 («dd», *J* = 7.8, 0.72 Hz, 1H, 4'-CH), 6.61 (s, 1H, 6'-CH), 2.18 (s, 3H, Ar-CH<sub>3</sub>).

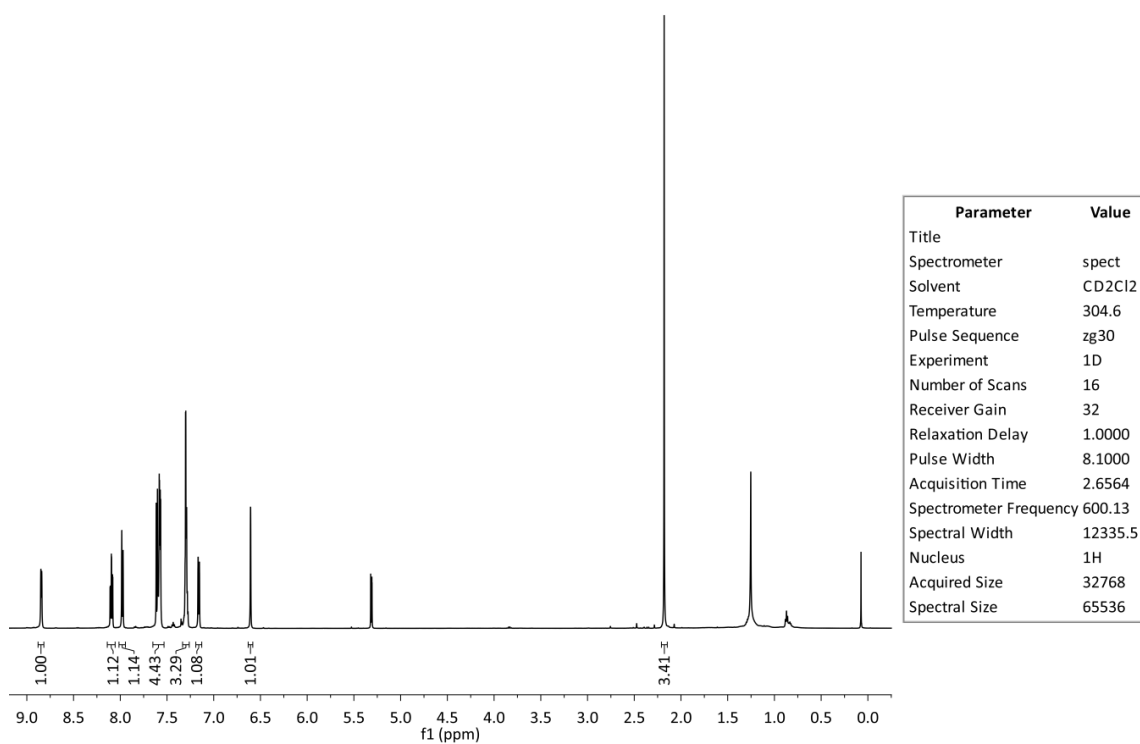
**<sup>19</sup>F-NMR** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 188 MHz): δ -80.1 (s, 3H, CF<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 150 MHz): δ 160.1 (2-C), 147.8 (6-CH), 145.5 (*i*-C), 143.2 (5-C), 142.5 (4-CH), 139.4 (1/2-C) 136.3 (1/2-C), 136.0 (6'-CH), 132.8 (*o*-CH) 129.9 (4'-CH), 129.5 (*m*-CH), 127.5 (*p*-CH), 125.8 (3'-CH), 124.9 (5-CH) 120.5 (3-CH), 120.4 (q, *J*<sub>F-C</sub> = 315 Hz, CF<sub>3</sub>), 21.9 (Ar-CH<sub>3</sub>).

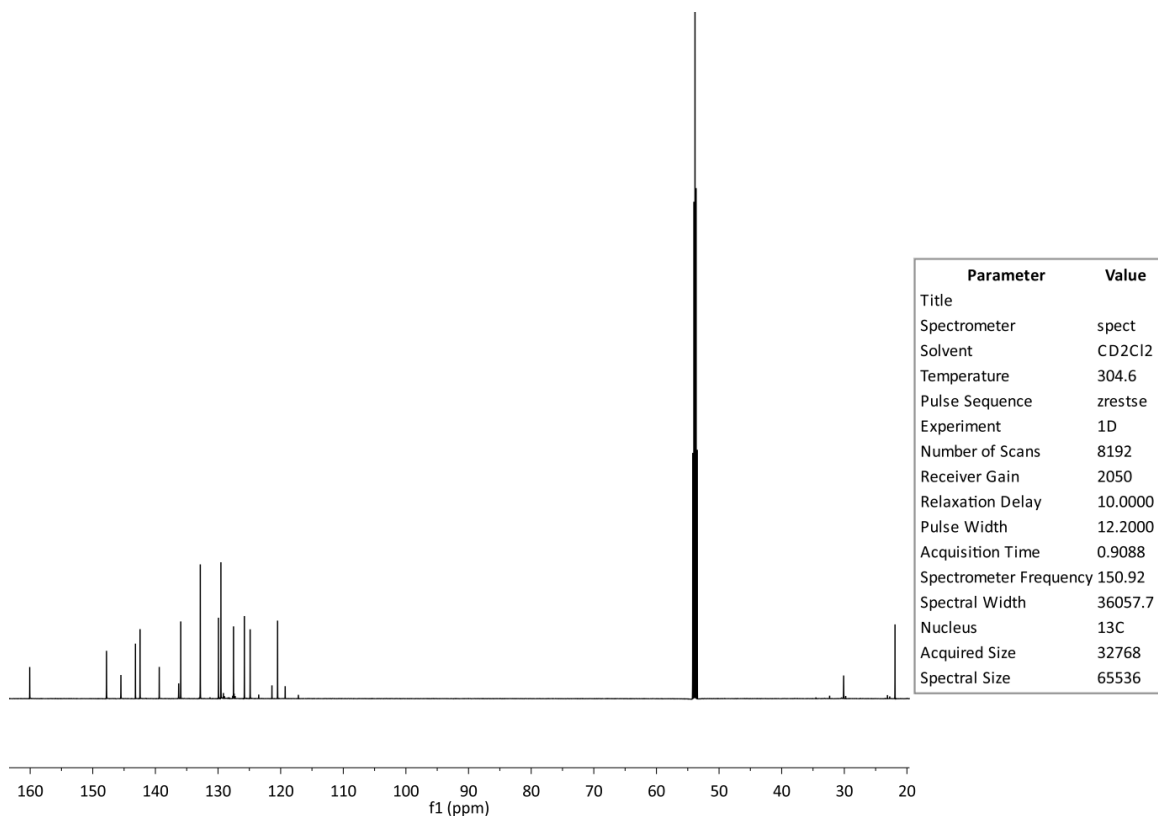
**MS** (ESI, MeCN) *m/z* (%): 483 ([M-(OTf)+Na]<sup>+</sup>, 27) 442 ([M-(OTf)]<sup>+</sup>, 100), 149 ([M-Ph-Au-(tpy)]<sup>+</sup>, 21).

**MS-HR** (CH<sub>3</sub>CN): 442.0873, beregnet for C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>NAu 442.0870 (0.65 ppm).

**Elementanalyse:** Beregnet for C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>AuSNO<sub>3</sub>F<sub>3</sub>: C, 38.59; H, 2.56, N, 2.37. Funnet: C, 37.87; H, 2.69; N, 2.31.

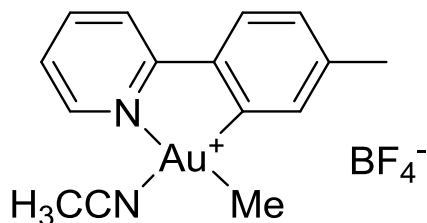


Figur 7.15:  $^1\text{H}$ -NMR-spekter av forbindelse 10.



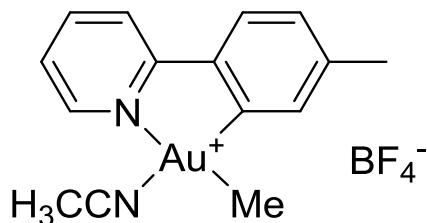
Figur 7.16:  $^{13}\text{C}$ -NMR-spekter av forbindelse 10.

### Syntese av $[\text{AuMe}(\text{NCMe})(\text{tpy})]^+ \text{BF}_4^-$ (**11a**)



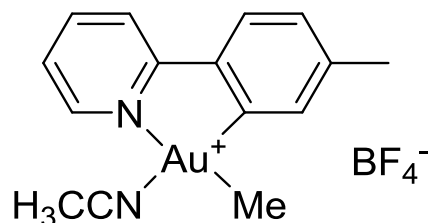
Det ble gjort flere forsøk på syntese av  $\text{AuMe}(\text{NCMe})(\text{tpy})$  (**11**). Hver syntese har sin egen oppføring, men spektroskopiske data er kun vist for sjuende og siste oppføring av forbindelsen. Når det står beskrevet «tegn på ønsket reaksjon i henhold til  $^1\text{H}$ -NMR-spekteret ble observert» menes det at 6-CH har skiftet til en lavere ppm verdi, noe som er et karakteristisk trekk for liknende komplekser når halogenet substitueres. For den sjuende oppføringen av forbindelsen ble det tatt opp krystallografiske data. De krystallografiske dataene er vist i Appendiks.

### Forsøk på syntese av $[\text{AuMe}(\text{NCMe})(\text{tpy})]^+ \text{BF}_4^-$ (**11a**)



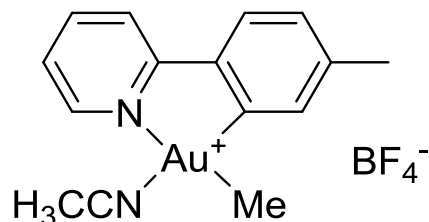
$\text{AgBF}_4$  (53 mg, 0.27 mmol, 1.9 ekv) ble veid ut i hanskeboks og tilsatt en løsning av  $\text{AuBrMe}(\text{tpy})$  (**7**) (75 mg, 0.16 mmol, 1.0 ekv) i  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 mL).  $\text{AgBF}_4$  var lite løselig i  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Reaksjonsblandingen ble rørt ved rt i 2 d. Blandingen gikk gradvis fra en grå, uklar løsning til en grå-lilla løsning i løpet av reaksjonstiden. Løsningsmiddelet ble fjernet *in vacuo*. Det grå-lilla faste stoffet løst i  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL) og kanylefiltrert til en lysebrun løsning.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ble fjernet *in vacuo* til et brunt, fast stoff. Tegn på ønsket reaksjon i henhold til  $^1\text{H}$ -NMR-spekteret ble observert, men spekteret inneholdt mange urenheter.

### Forsøk på syntese av $[\text{AuMe}(\text{NCMe})(\text{tpy})]^+ \text{BF}_4^-$ (11a)



$\text{AgBF}_4$  (23 mg, 0.27 mmol) ble veid ut i hanskeboks og løst i  $\text{MeCN-}d_3$  (0.2 mL). Sølvsaltet løste seg bra i  $\text{MeCN-}d_3$ .  $\text{AuBrMe}(\text{tpy})$  (**7**) (2.6 mg, 5.7  $\mu\text{mol}$ ) ble forsøkt løst i  $\text{MeCN-}d_3$  (4 mL) i en rundkolbe. Blandingen ble varmet til 30 °C i ca. 15 min uten at gullkomplekset løste seg. Forsøket ble stoppet og sølvsaltet ble ikke tilsatt blandingen.

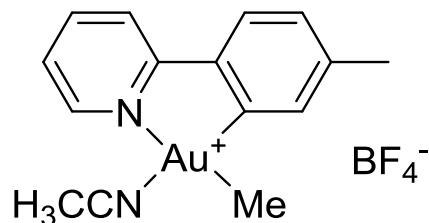
### Forsøk på syntese av $[\text{AuMe}(\text{NCMe})(\text{tpy})]^+ \text{BF}_4^-$ (11a)



$\text{AgBF}_4$  (7 mg, 0.04 mmol, 1 ekv) ble veid ut i hanskeboks og løst i MeCN (0.2 mL).  $\text{AuBrMe}(\text{tpy})$  (**7**) (15 mg, 0.033 mmol, 1 ekv) ble løst i  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1 mL) og løsningen med  $\text{AgBF}_4$  ble tilsatt utenfor hanskeboksen. Umiddelbar utfelling ble observert. Løsningsmiddelet ble fjernet *in vacuo*. Det grå, faste stoffet ble delvis løst i  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3 mL) og filtrert gjennom Celite til en klar, fargeløs løsning.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ble fjernet *in vacuo* til et lysegrått, fast stoff. Tegn på ønsket reaksjon i henhold til  $^1\text{H-NMR}$ -spekteret ble observert, men spekteret inneholdt mange urenheter.

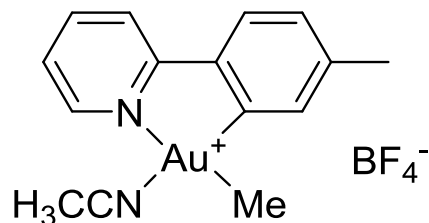


### Forsøk på syntese av $[\text{AuMe}(\text{NCMe})(\text{tpy})]^+ \text{BF}_4^-$ (11a)



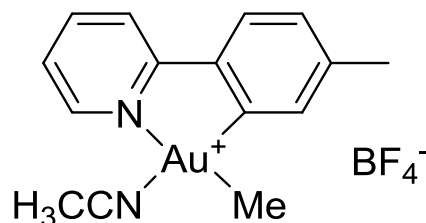
$\text{AgBF}_4$  (8 mg, 0.04 mmol, 1 ekv) ble veid ut i hanskeboks og løst i MeCN (0.2 mL).  $\text{AuBrMe}(\text{tpy})$  (**7**) (12 mg, 0.027 mmol, 1 ekv) ble løst i  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1 mL) og løsningen med  $\text{AgBF}_4$  ble tilsatt. Umiddelbar utfelling ble observert. Reaksjonsblandingen ble rørt i ca. 5 min ved rt. Løsningsmiddelet ble fjernet *in vacuo* (vakuumlinje). Det grå, faste stoffet ble delvis løst i  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3 mL) og ble deretter filtrert gjennom Celite til en klar, fargeløs løsning.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ble fjernet *in vacuo* (vakuumlinje) til et lysegrått, fast stoff. Tegn på ønsket reaksjon i henhold til  $^1\text{H}$ -NMR-spekteret ble observert, men spekteret inneholdt mange urenheter.

### Forsøk på syntese av $[\text{AuMe}(\text{NCMe})(\text{tpy})]^+ \text{BF}_4^-$ (11a)



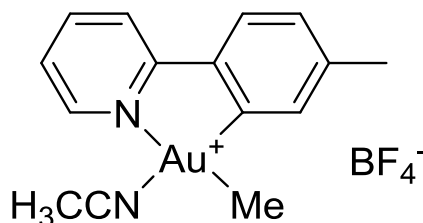
$\text{AuBrMe}(\text{tpy})$  (**7**) (30 mg, 0.065 mmol, 1.0 ekv) ble løst i  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2 mL) og kjølt ned på et tørris/acetonbad ( $-78^\circ\text{C}$ ).  $\text{AgBF}_4$  (25 mg, 0.13 mmol, 2.0 ekv) ble veid ut i hanskeboks, løst i MeCN (0.4 mL) og tilsatt blandingen på tørris/acetonbadet. Reaksjonsblandingen ble rørt i ca. 5 min ved  $-78^\circ\text{C}$  og ble deretter varmet opp til rt. Under oppvarming gikk løsningen fra å være mørk grå til og bli lys grå, og en gradvis utfelling ble observert. Løsningsmiddelet ble fjernet *in vacuo* (vakuuminje). Det lysegrå, faste stoffet ble delvis løst opp i  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 mL) og ble deretter kanyelfiltrert til en klar, fargeløs løsning.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ble fjernet *in vacuo* (vakuuminje) og det lysegrå produktet ble tørket på vakuuminjen over natt ved fravær av lys. Dagen etter hadde produktet fått en lysebrun farge. Det gjenværende bunnfallet etter kanyelfiltreringen ble vasket med  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (4 x 1 mL) og MeCN (1 x 1 mL) og analysert ved hjelp av pulverdiffraksjon. Se Appendix for pulverdiffraktogram.

### Forsøk på syntese av $[\text{AuMe}(\text{NCMe})(\text{tpy})]^+ \text{BF}_4^-$ (11a)



AuBrMe(tpy) (**7**) (43 mg, 0.094 mmol, 1.0 ekv) ble løst i  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 mL) og kjølt ned på et tørris/acetonbad ( $-78^\circ\text{C}$ ).  $\text{AgBF}_4$  (40 mg, 0.21 mmol, 2.2 ekv) ble veid ut i hanskeboks, løst i MeCN (0.4 mL) og tilsatt blandingen på tørris/acetonbadet. Reaksjonsblandingen ble rørt i ca. 5 min ved  $-78^\circ\text{C}$  og ble deretter varmet opp til rt. Under oppvarming gikk løsningen fra å være mørk grå til og bli lys grå, og en gradvis utfelling ble observert. Løsningsmiddelet ble fjernet *in vacuo*. Det lysegrå, faste stoffet ble løst i MeCN (10 mL) og ble deretter kanylefiltrert til en klar, fargeløs løsning. Løsningsmiddelet ble fjernet *in vacuo* til et lysegrått, fast stoff (68 mg). Produktet ble forsøkt omkrystallisert fra MeCN/ $\text{Et}_2\text{O}$ . Produktet felte ut som fine partikler som ikke sank til bunnen av kolben, og var dermed vanskelig å separere fra løsningsmiddelet. Løsningsmiddelet ble fjernet *in vacuo* og produktet ble forsøkt ekstrahert ved hjelp av en Soxlet ekstraksjon med  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  som løsningsmiddel. Produktet dekomponerte i filterpapiret istedenfor og bli ekstrahert.

### Syntese av $[\text{AuMe}(\text{NCMe})(\text{tpy})]^+ \text{BF}_4^-$ (**11a**)



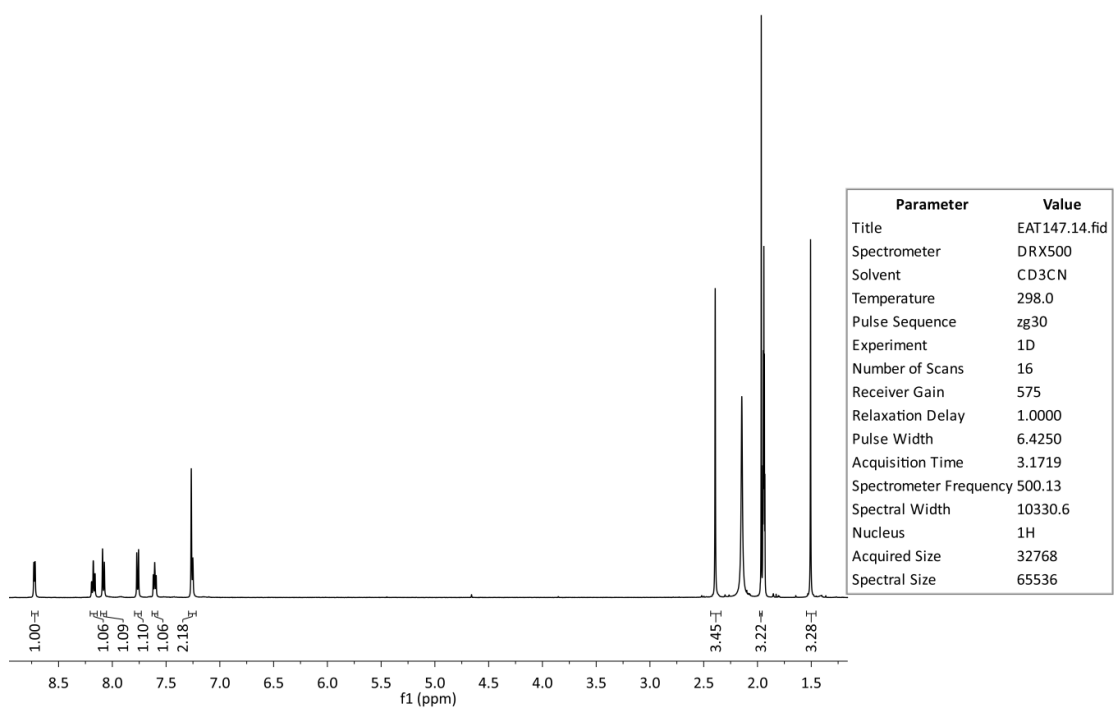
$\text{AuBrMe}(\text{tpy})$  (**7**) (49 mg, 0.11 mmol, 1.0 ekv) ble løst i  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 mL) og kjølt ned på et tørris/acetonbad ( $-78^\circ\text{C}$ ).  $\text{AgBF}_4$  (53 mg, 0.27 mmol, 2.5 ekv) ble veid ut i hanskeboks, løst opp i MeCN (500  $\mu\text{L}$ ) og tilsatt blandingen på tørris/acetonbadet. Reaksjonsblandingen ble rørt i ca. 5 min ved  $-78^\circ\text{C}$  og ble deretter varmet opp til rt. Under oppvarming gikk løsningen fra å være mørk grå til lys grå, og en gradvis utfelling ble observert. Løsningsmiddelet ble fjernet *in vacuo*. Det lysegrå, faste stoffet ble løst i MeCN (10 mL) og kanylefiltrert til en klar, fargeløs løsning. Løsningsmiddelet ble fjernet *in vacuo* til et lysegrått, fast stoff. Krystaller til énkrySTALL røntgendiffraksjon ble grodd ved hjelp av sakte diffusjon mellom en konsentrert løsning av produktet i MeCN og  $\text{Et}_2\text{O}$ . Krystallografiske data er vist i Appendiks. Krystallene fra omkrystalliseringen ble brukt til fullkarakteriseringen.

**$^1\text{H-NMR}$**  (MeCN- $d_3$ , 500 MHz):  $\delta$  8.72 (d,  $J = 5.4$  Hz, 1H, 6-CH), 8.18 (ddd,  $J = 7.8, 7.8, 1.2$  Hz, 1H, 4-CH), 8.08 (d,  $J = 8.2$  Hz, 1H, 3-CH), 7.76 (d,  $J = 8.3$  Hz, 1H, 3'-CH), 7.61 («t»,  $J = 6.6$  Hz, 1H, 5-CH), 7.26 (d,  $J = 7.2$  Hz, 2H, 4', 6'-CH), 2.39 (s, 3H, Ar-CH<sub>3</sub>), 1.97 (s, 3H, NCCH<sub>3</sub>), 1.51 (s, 3H, Au-CH<sub>3</sub>).

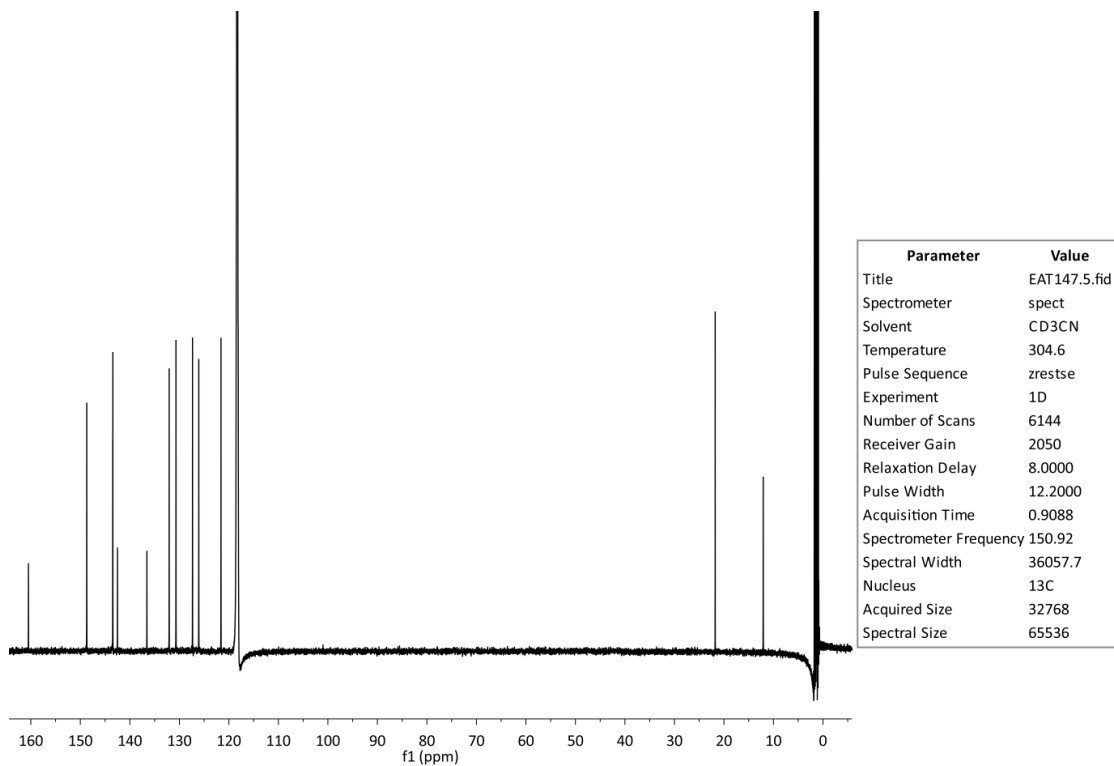
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (MeCN- $d_3$ , 150 MHz): 160.5 (C), 148.7 (6-CH), 143.5 (4-CH), 143.4 (C), 142.5 (C), 136.6 (C), 132.1 (6'-CH), 130.7 (4'-CH), 127.3 (3'-CH), 126.1 (5-CH), 121.6 (3-CH), 21.8 (Ar-CH<sub>3</sub>), 12.1 (Au-CH<sub>3</sub>), 1.33 (NCCH<sub>3</sub>).

**MS** (ESI, MeCN)  $m/z$  (%): 421([M-BF<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 100).

**MS-HR** (CH<sub>3</sub>CN): 421.0973, beregnet for C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>Au 421.0979 (-1.44 ppm).

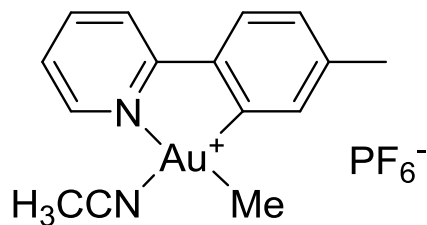


Figur 7.17: <sup>1</sup>H-NMR-spekter av forbindelse 11a.



Figur 7.18: <sup>13</sup>C-NMR-spekter av forbindelse 11a. Det kvarternære karbonet til acetonitril liganden sees ikke, og ligger trolig under løsemiddeltoppen til MeCN ved 118.3 ppm..

### Syntese av $[\text{AuMe}(\text{NCMe})(\text{tpy})]^+ \text{PF}_6^-$ (**11b**)

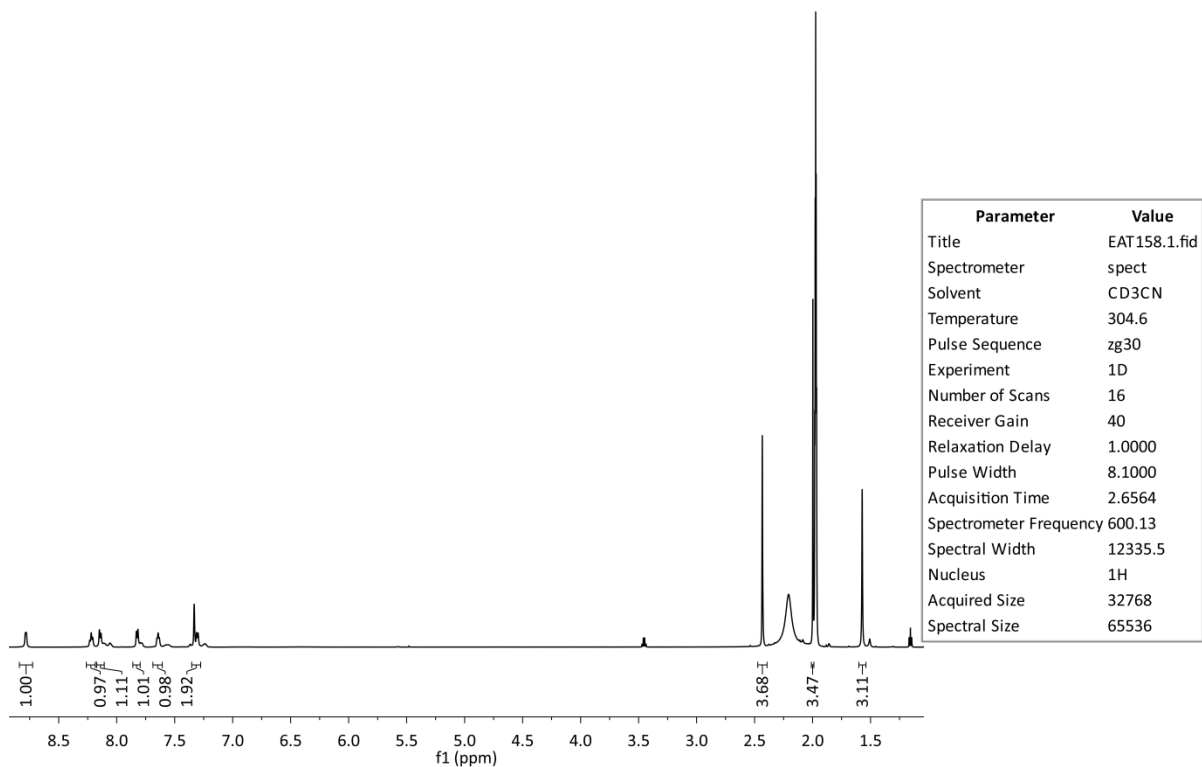


$\text{AuBrMe}(\text{tpy})$  (**7**) (16 mg, 0.035 mmol, 1.0 ekv) ble løst i  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2 mL) og kjølt ned på et tørris/acetonbad ( $-78^\circ\text{C}$ ).  $\text{AgPF}_6$  (20 mg, 0.079 mmol, 2.3 ekv) ble veid ut i hanskeboks, løst opp i MeCN (300  $\mu\text{L}$ ) og tilsatt blandingen på tørris/acetonbadet. Reaksjonsblandingen ble rørt i ca. 5 min ved  $-78^\circ\text{C}$  og ble deretter varmet opp til rt. Under oppvarming gikk løsningen fra å være mørk grå til lys grå, og en gradvis utfelling ble observert. Løsningsmiddelet ble fjernet *in vacuo*. Det lysegrå, faste stoffet ble løst i MeCN (5 mL) og kanylefiltrert til en klar, fargeløs løsning. Løsningsmiddelet ble fjernet *in vacuo* til et lysegrått, fast stoff (31 mg). Det gjenværende bunnfallet etter kanylefiltreringen ble vasket med  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3 x 1 mL) og MeCN (1 x 1 mL) og analysert ved hjelp av pulverdiffraksjon. Se Appendiks for pulverdiffraktogram. Overskuddet av  $\text{AgPF}_6$  ble forsøkt fjernet ved å løse produktet i MeCN (10 mL) og tilsette NaCl. Ingen utfelling ble observert. NaCl ble filtrert fra ved hjelp av kanylefiltrering. Løsningen ble konsentrert og produktet ble forsøkt omkrystallisert ved å legge et lag pentan forsiktig over løsningen. Ingen utfelling ble observert.

**$^1\text{H-NMR}$**  (MeCN- $d_3$ , 600 MHz):  $\delta$  8.78 (d,  $J = 4.4$  Hz, 1H, 6-CH), 8.22 («t»,  $J = 7.8$  Hz, 1H, 4-CH), 8.14 (d,  $J = 7.9$  Hz, 1H, 3-CH), 7.82 (d,  $J = 7.7$  Hz, 1H, 3'-CH), 7.64 («t»,  $J = 6.3$  Hz, 1H, 5-CH), 7.26 (m, 2H, 4', 6'-CH), 2.43 (s, 3H, Ar-CH<sub>3</sub>), 1.99 (s, 3H, NCCH<sub>3</sub>), 1.57 (s, 3H, Au-CH<sub>3</sub>).

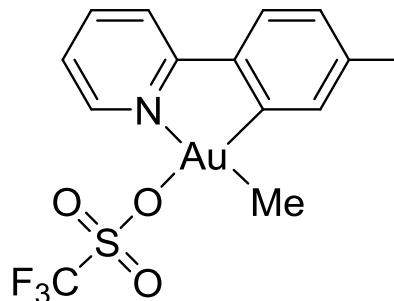
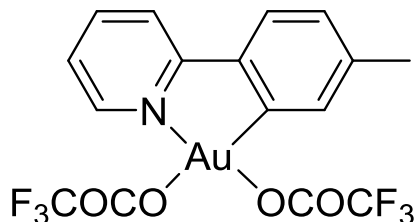
**MS** (ESI, MeCN)  $m/z$  (%): 421 ( $[\text{M-PF}_6]^+$ , 100)

**MS-HR** ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ): 421.0988, beregnet for  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Au}$  421.0979 (2.11 ppm).



Figur 7.19:  $^1\text{H}$ -NMR-spekter av forbindelse 11b.

### Katalytisk testing av $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$ (**6a**) og $\text{AuMe}(\text{OTf})(\text{tpy})$ (**9**)



Den katalytiske testingen av  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$  **6a** og  $\text{AuMe}(\text{OTf})(\text{tpy})$  **9** ble gjort sammen med Eirin Langseth. Tillaging av standardløsninger samt NMR-analyse ble gjort på Kjemisk Institutt, mens selve testingen ble utført på SINTEF i samarbeid med Richard Heyn.

Seks ulike standardløsninger ble lagd ved å veie ut gullkompleksene (**6a/9**) i dramsglass og tilsette løsemiddel (12.0 mL) samt  $\text{H}_2\text{O}$  (10.75  $\mu\text{L}$ ). Løsemidlene som ble benyttet var 2,2,2-trifluoretanol, nitrometan, aceton og metanol. Standardløsningene (4 x 2 mL) ble pipettert over i en reaktor med totalt 24 brønner (6 x 4). Hver kolonne inneholdt hver sin standardløsning som ble trykksatt for fire ulike etylentrykk; 5, 10, 15 og 20 bar. Da ønsket trykk var oppnådd i hver av radene ble gassen steng av. Det var ingen etterfylling av etylen i løpet av reaksjonstiden. Reaktoren ble påsatt risting og stod med etylentrykk ved 50 °C i 3 d.

En oppsummering er gitt i tabellene 7.2 og 7.3 under. For spekter, se Appendiks.



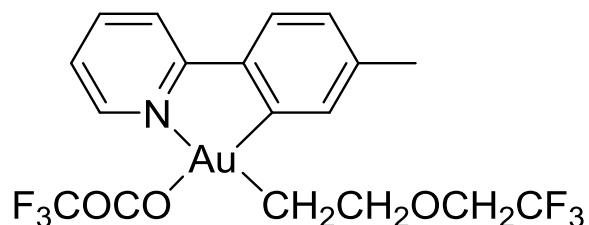
**Tabell 7.2: Oversikt over standardløsningene**

<b>Standard-løsning</b>	<b>Gullkompleks</b>	<b>Mengde</b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>Løsningsmiddel</b>
<b>1</b>	AuMe(OTf)(tpy)	31.2 mg	10.75 µL	Trifluoretanol
<b>2</b>	AuMe(OTf)(tpy)	33.2 mg	10.75 µL	Nitrometan
<b>3</b>	AuMe(OTf)(tpy)	31.2 mg	10.75 µL	Aceton
<b>4</b>	AuMe(OTf)(tpy)	32.9 mg	10.75 µL	Metanol
<b>5</b>	Au(OCOCF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (tpy)	35.6 mg	10.75 µL	Trifluoretanol
<b>6</b>	Au(OCOCF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (tpy)	36.5 mg	10.75 µL	Metanol

**Tabell 7.3: Oversikt over reaktoren**

<b>Trykk</b>	<b>Standardløsninger</b>					
<b>5 bar (A)</b>	A1	A2	A3	A4	A5	A6
<b>10 bar (B)</b>	B1	B2	B3	B4	B5	B6
<b>15 bar (C)</b>	C1	C2	C3	C4	C5	C6
<b>20 bar (D)</b>	D1	D2	D3	D4	D5	D6

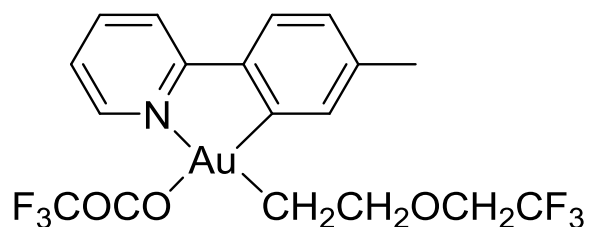
### Syntese av $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3)(\text{tpy})$ (**12**)



Det ble gjort flere forsøk på å optimalisere syntesen av **12**. Hver syntese har sin egen oppføring, men spektroskopiske data er kun vist for tredje og siste oppføring av forbindelsen.

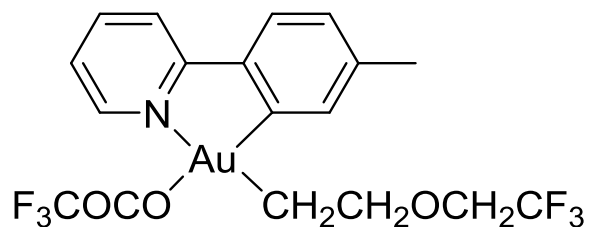
Alle forsøk ble gjort i samarbeid med Eirin Langseth. Alle 2D spekter samt  $^{13}\text{C}$ -spekter er tatt opp av Eirin Langseth. Krystaller til ènkrystall røntgendiffraksjon ble grodd av Eirin Langseth. Krystallografiske data samt 2D-spekter er vist i Appendiks.

### Syntese av $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3)(\text{tpy})$ (**12**)



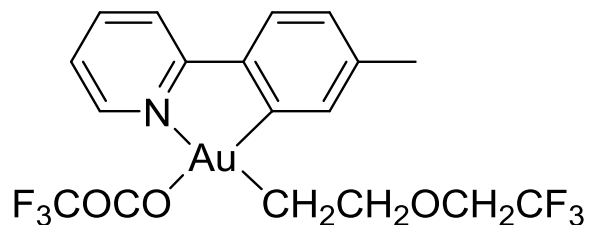
Eten ble boblet gjennom en løsning av  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$  (**6b**) (0.101 g, 0.171 mmol) og 2,2,2-trifluoretanol (20 mL) ved rt i 1.5 t. Løsningen gikk gradvis fra gul til fargeløs i løpet av reaksjonstiden. Løsningsmiddelet ble fjernet *in vacuo*. Det grå, faste stoffet ble løst i 2,2,2-trifluoretanol (10 mL) og blandingen ble rørt uten etengass over natt. Ønsket produkt ble observert ved  $^1\text{H}$ -NMR.

### Syntese av $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3)(\text{tpy})$ (**12**)



Eten ble boblet gjennom en løsning av  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$  (**6b**) (0.028 g, 0.047 mmol) og 2,2,2-trifluoretanol (10 mL) ved rt i 2 t. Løsningen gikk gradvis fra gul til fargeløs i løpet av reaksjonstiden. Løsningsmiddelet ble fjernet *in vacuo* til et grått, fast stoff. Ønsket produkt ble observert ved <sup>1</sup>H-NMR-spekteret.

### Syntese av $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3)(\text{tpy})$ (**12**)



Etengass ble boblet gjennom en løsning av  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$  (**6b**) (0.197 g, 0.333 mmol) og 2,2,2-trifluoetanol (30 mL) ved rt i 2 t. Løsningen gikk gradvis fra gul til fargeløs i løpet av reaksjonstiden. Løsningsmiddelet ble fjernet *in vacuo*. Det grå, faste stoffet ble løst i  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (25 mL). Filtrering vha. foldefilter gav en lys gul løsning som ble konsentrert *in vacuo*. Pentan ble forsiktig lagt over den konsentrerte løsningen og hvite nåler krystalliserte ut til produktet **12** (0.139 g, 69%). Signalet ved  $\delta$  4.78 ppm er  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCF}_3)(\text{tpy})$ .

**<sup>1</sup>H-NMR** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400 MHz): δ 8.40 (d, *J* = 5.5 Hz, 1H, 6-CH), 8.03 (ddd, *J* = 7.8, 7.8, 1.6 Hz, 1H, 4-CH), 7.94 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H, 3-CH), 7.65 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H, 3'-CH), 7.48 (ddd, *J* = 7.1, 5.6, 1.2 Hz, 1H, 5-CH), 7.31 (s, 1H, 6'-CH), 7.21 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H, 4'-CH), 3.97-3.87 (m, 4H, CH<sub>2</sub>O, CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), 2.46-2.37 (m, 5H, Ar-CH<sub>3</sub>, Au-CH<sub>2</sub>).

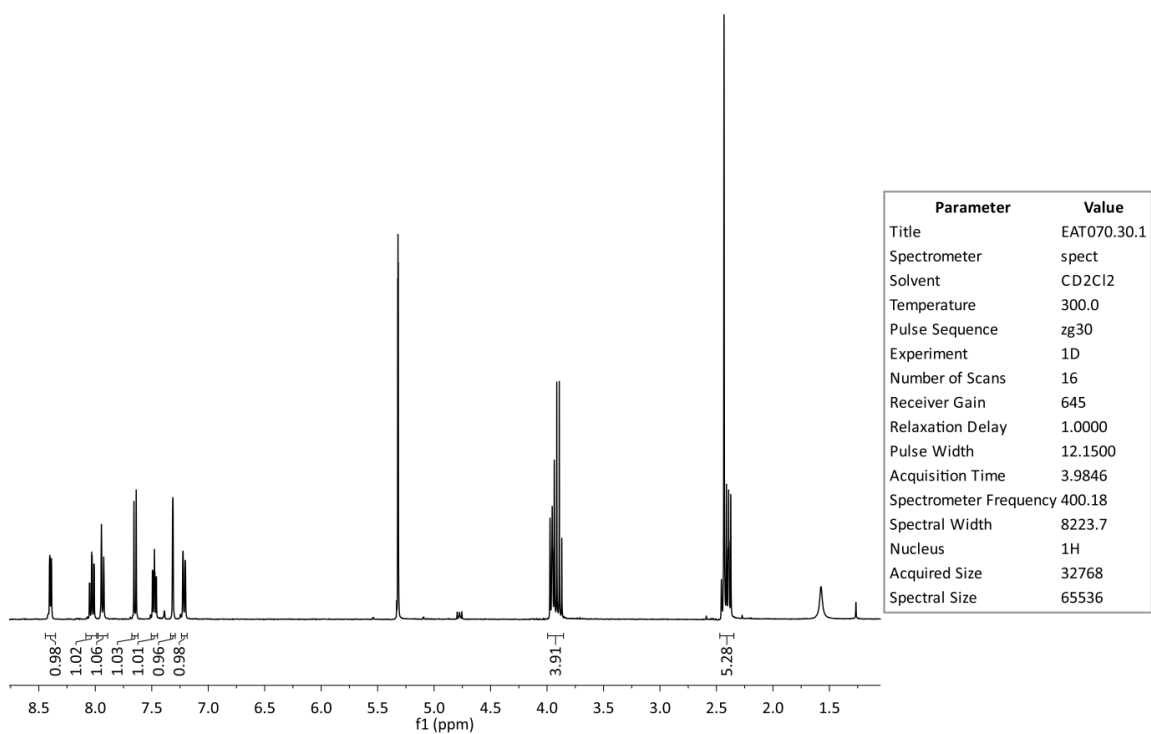
**<sup>1</sup>H-NMR** (2,2,2-trifluoretanol-*d*<sub>3</sub>, 600 MHz): δ 8.14 (d, *J* = 4.7 Hz, 1H, 6-CH), 7.94 («dd», *J* = 7.9, 1.1 Hz, 1H, 4-CH), 7.82 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H, 3-CH), 7.51 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H, 3'-CH), 7.36 («t», *J* = 6.5 Hz, 1H, 5-CH), 7.13-7.10 (m, 2H, 4', 6'-CH), 3.95 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>O), 2.34 (s, 3H, Ar-CH<sub>3</sub>), 2.24 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H, Au-CH<sub>2</sub>). CD<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> synes ikke siden den er deuterert.

**<sup>19</sup>F-NMR** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 377 MHz): δ -76.9 (s, 3F, CF<sub>3</sub> (*trans* til N)), -77.1 (s, 3H, CF<sub>3</sub> (*cis* til N)).

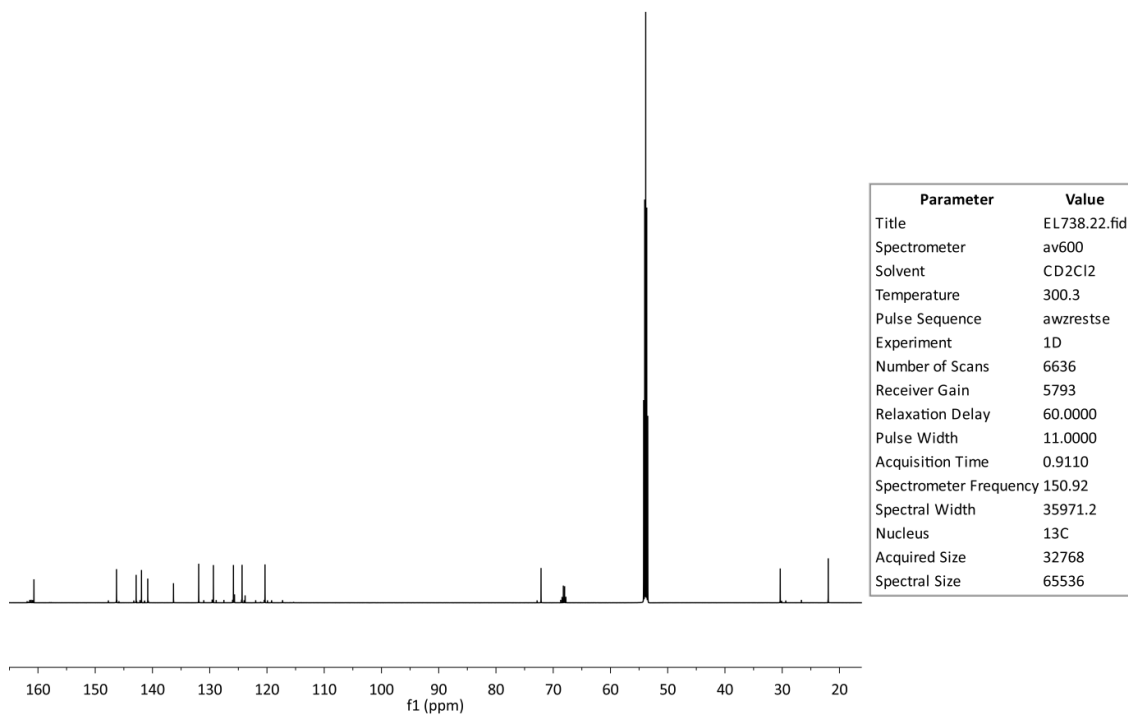
**<sup>13</sup>C-NMR** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 151 MHz): δ 161.3 (q, *J* = 36.5 Hz, Au-OC), 160.7 (Ar-C), 146.3 (6-CH), 142.9 (Ar-C), 141.9 (4-CH), 140.8 (Ar-C), 136.3 (Ar-C), 131.9 (6'-CH), 129.4 (4'-CH), 125.9 (3'-CH), 124.8 (q, *J* = 277.8 Hz, CF<sub>3</sub>), 124.4 (5-CH), 120.3 (3-CH), 118.3 (q, *J* = 288.1 Hz, CF<sub>3</sub>), 72.1 (CH<sub>2</sub>-O), 68.1 (q, *J* = 33.4 Hz, CH<sub>2</sub>-CF<sub>3</sub>), 30.3 (Au-CH<sub>2</sub>), 22.0 (Ar-CH<sub>3</sub>)

**MS** (ESI, MeCN) *m/z* (%): 628 ([M+Na]<sup>+</sup>, 9), 492 ([M-OCOCF<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 100), 478 ([M-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>], 2), 407 (73).

**MS-HR** (CH<sub>3</sub>CN): 628.0601, beregnet for C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>NO<sub>3</sub>F<sub>3</sub>AuNa 628.0597 (0.53 ppm).

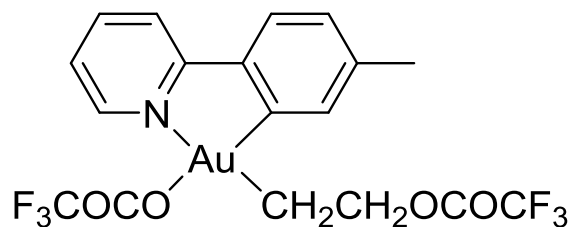


Figur 7.20:  $^1\text{H}$ -NMR-spekter av forbindelse 12 i  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .



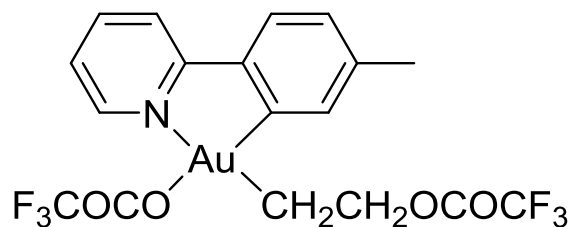
Figur 7.21:  $^{13}\text{C}$ -NMR-spekter av forbindelse 12. For å observere karbonene i  $\text{COCF}_3$ -gruppen ble  $d1 = 60$  s og  $ns = 6636$  benyttet.

### Syntese av $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCF}_3)(\text{tpy})$ (**13**)



Ved syntese av forbindelse **13** ble det benyttet samme framgangsmåte som for forbindelse **12**. Alle syntesene gav ønsket produkt og det er følgelig vist kun en oppføring av syntesen. Alle forsøk ble gjort i samarbeid med Eirin Langseth. Alle 2D-spekter samt  $^{13}\text{C}$ -spekter er tatt opp av Eirin Langseth. Krystaller til ènkrystall røntgendiffraksjon ble grodd av Eirin Langseth. Krystallografiske data samt 2D-spekter er vist i Appendiks.

### Syntese av $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCF}_3)(\text{tpy})$ (**13**)



Etengass ble boblet gjennom en løsning av  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$  (**6b**) (0.203 g, 0.343 mmol) og trifluoreddiksyre (30 mL) ved romtemperatur i 2 t. Løsningen gikk fra lys gul til fargeløs i løpet av 5 min. Løsningsmiddelet ble fjernet *in vacuo*. Det grå, faste stoffet ble løst i  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (25 mL). Filtrering gav en lys gul løsning som ble konsentrert *in vacuo* og omkrystallisert med pentan. Omkrystalliseringen gav produktet som gule krystaller (0.152 g, 72 %).



**<sup>1</sup>H-NMR** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400 MHz): δ 8.39 (d, *J* = 5.2 Hz, 1H, 6-CH), 8.05 (ddd, *J* = 7.8, 7.8, 1.6 Hz, 1H, 4-CH), 7.94 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H, 3-CH), 7.64 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H, 3'-CH), 7.49 («dd», *J* = 6.5, 1.0 Hz, 1H, 5-CH), 7.37 (s, 1H, 6'-CH), 7.23 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H, 4' C-H), 4.77 (t, *J* = 8.3 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>O), 2.45-2.40 (m, 5H, ArCH<sub>3</sub>, AuCH<sub>2</sub>).

**<sup>1</sup>H-NMR** (Trifluoreddiksyre-*d*, 500 MHz): δ 8.28 (d, *J* = 5.2 Hz, 1H, 6-CH), 8.00-7.96 («dd», *J* = 7.9, 1.1 Hz, 1H, 4-CH), 7.89 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H, 3-CH), 7.56 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H, 3'-CH), 7.49 (ddd, *J* = 7.0, 5.7, 1.0 Hz, 1H, 5-CH), 7.24 (s, 1H, 6'-CH), 7.17 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H, 4' C-H), 4.79 (t, *J* = 7.9 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>O), 2.39 (t, *J* = 7.9 Hz, 2H, AuCH<sub>2</sub>), 2.35 (s, 3H, ArCH<sub>3</sub>).

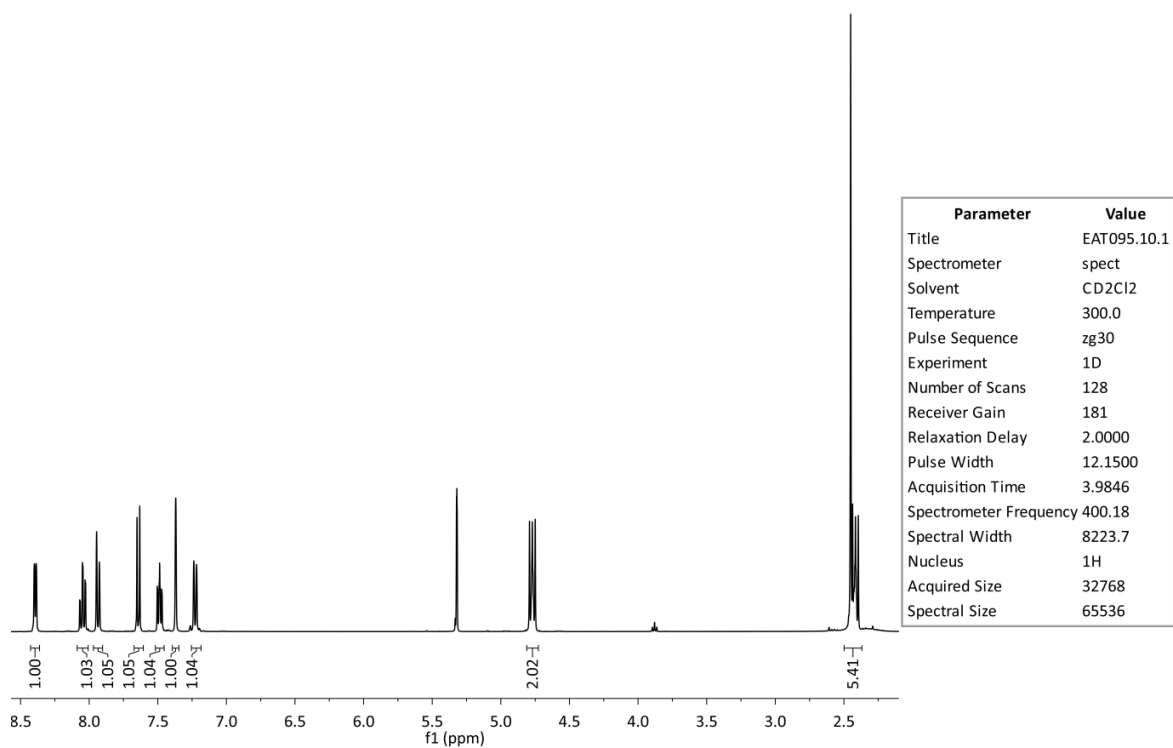
**<sup>19</sup>F-NMR** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 377 MHz): δ -77.0 (s, 3F, CF<sub>3</sub> (cis til N)) -77.9 (s, 3F, CF<sub>3</sub> (trans til N)).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 151 MHz): δ 161.5 (q, *J* = 37.5 Hz, OCO), 161.0 (Ar-C), 157.8 (q, *J* = 41.8 Hz, OCO), 146.3 (6-CH), 143.3 (Ar-C), 142.2 (4-CH), 140.8 (Ar-C), 136.3 (Ar-C), 132.0 (6'-CH), 129.6 (4'-CH), 126.0 (3'-CH), 124.5 (5-CH), 120.4 (3-CH), 118.2 (q, *J* = 289.9 Hz, CF<sub>3</sub>), 115.0 (q, *J* = 286.0 Hz, CF<sub>3</sub>), 68.7 (CH<sub>2</sub>O), 26.7 (Au-CH<sub>2</sub>), 22.0 (Ar-CH<sub>3</sub>).

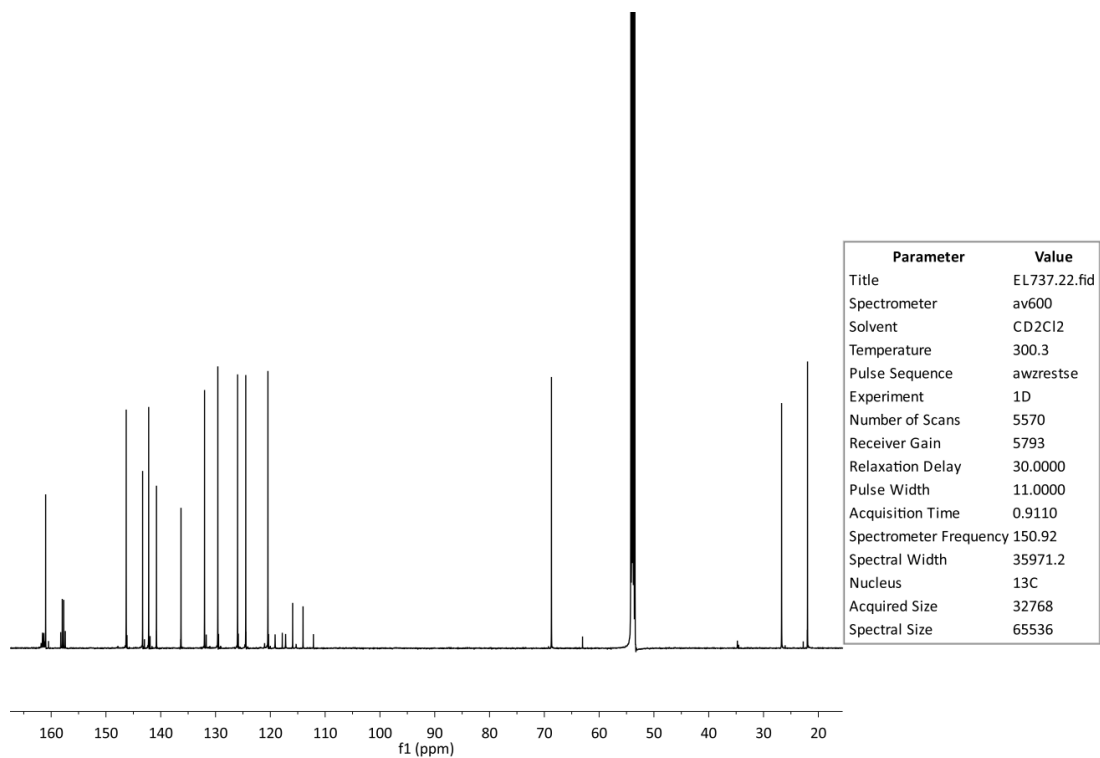
**MS** (ESI, MeCN) *m/z* (%): 642 ([M+Na<sup>+</sup>]<sup>+</sup>, 17), 506 ([M-OCOCF<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 75), 478 ([M-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCOCF<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 69), 451 (, 100).

**MS-HR** (CH<sub>3</sub>CN): 506.064479, beregnet for C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>AuF<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> 506.064224 (-0.50 ppm)

**Elementanalyse:** Beregnet for C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>AuNO<sub>4</sub>F<sub>6</sub>: C, 34.91; H, 2.28, N, 2.26. Funnet: C, 34.53; H, 2.26; N, 2.24.

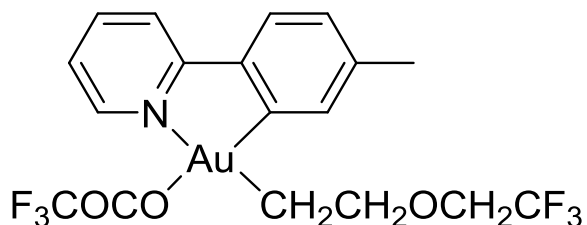


Figur 7.22:  $^1\text{H}$ -NMR-spekter av forbindelse 13 i  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .



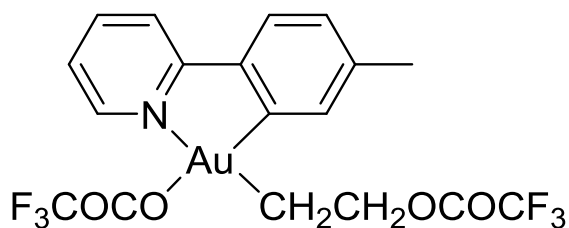
Figur 7.23:  $^{13}\text{C}$ -NMR-spekter av forbindelse 13. For å observere karbonene i  $\text{COCF}_3$ -gruppen ble  $d1 = 30\text{ s}$  og  $ns = 5570$  benyttet.

***In situ* fremstilling av  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3)(\text{tpy})$  (**12**) fra  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCF}_3)(\text{tpy})$  (**13**)**



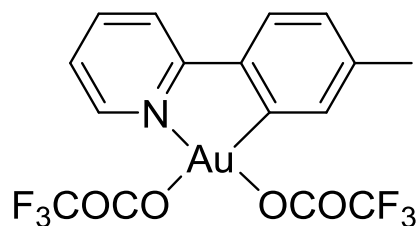
$\text{Au}(\text{OCOCF}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCF}_3)(\text{tpy})$  (**13**) (5 mg, 8  $\mu\text{mol}$ ) ble tilsatt et J. Young NMR-rør sammen med 2,2,2-trifluoetanol- $d_3$  (0.5 mL) og  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1.0  $\mu\text{L}$ ) som intern standard. For å få alt startmaterialet i løsning måtte NMR-røret varmes forsiktig. Reaksjonsblandingen ble observert ved hjelp av  $^1\text{H}$ -NMR i 1 t før NMR-røret ble satt på oljebad (50  $^\circ\text{C}$ ) over natt for å få fullstendig omdanning fra kompleks **13** til kompleks **12**. For spekter se Appendiks samt forbindelse **12** i 2,2,2-trifluoetanol- $d_3$ .

***In situ* fremstilling av  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCF}_3)(\text{tpy})$  (**13**) fra  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3)(\text{tpy})$  (**12**)**



Trifluoreddiksyre- $d$  (0.5 mL) ble tilsatt et J. Young NMR-rør.  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3)(\text{tpy})$  (**12**) (11 mg, 18  $\mu\text{mol}$ ) ble tilsatt og  $^1\text{H}$ -NMR spekter ble tatt opp umiddelbart. Fullstendig omdanning fra kompleks **12** til kompleks **13** skjedde i løpet av 5 min. For spekter se Appendiks samt forbindelse **13** i trifluoreddiksyre- $d$ .

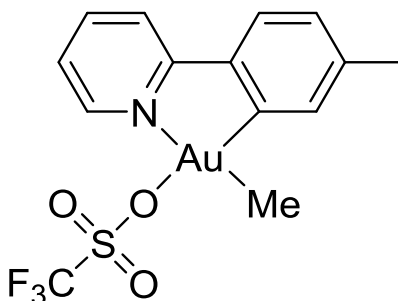
### Forsøk på reaksjon mellom $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$ og eten i $\text{H}_2\text{O}$



Forsøket ble utført sammen med Eirin Langseth. Reaksjonen ble gjort i en Parr-reaktor på SINTEF i samarbeid med Richard Heyn. Syntese av startmateriale, opparbeiding og NMR-analyse ble gjort ved Kjemisk Institutt.

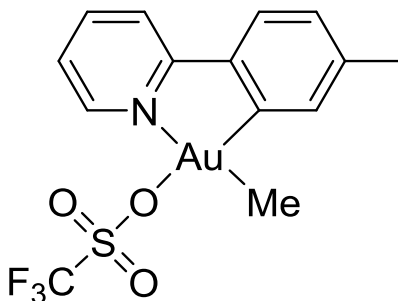
$\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$  (0.100 g, 0.169 mmol) ble veid ut. På SINTEF ble gullkomplekset tilsatt en Parr-reaktor sammen med vann (52 mL). Parr-reaktoren ble påsatt et etylentrykk på 10 bar og ble varmet opp til  $50^\circ\text{C}$ . Trykket økte til 12 bar ved oppvarming. Reaktoren stod med mekanisk røring i 3 d. Etter endt reaksjonstid ble det oppdaget at varmen hadde skrudd seg av i løpet reaksjonstiden. Etylentrykket var 5 bar etter 3 d. Den lilla løsningen ble pipettert over i en rundkolbe og løsningsmiddelet ble fjernet *in vacuo* (vakuuminlinje). Det faste, lilla stoffet ble løst opp i  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  og filtrert vha. et foldefilter til en klar, fargeløs løsning. Løsningen ble konsentrert og omkrystallisert med pentan til et hvitt fast stoff. Endringer i  $^1\text{H}$ -NMR-spekteret ble observert, men grunnet mye forurensninger var det vanskelig og si hva som hadde blitt dannet. For spekter av råproduktet, se Appendiks.

### Forsøk på *in situ* fremstilling av AuMe(OTf)(tpy) (9) med NaOTf



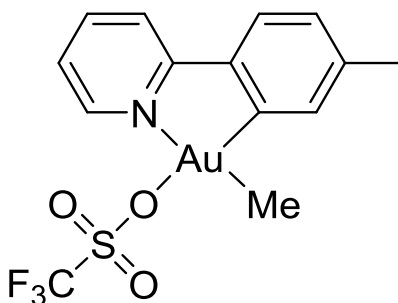
AuBrMe(tpy) (**7**) (6 mg, 13  $\mu\text{mol}$ , 1.0 ekv) ble veid ut i et NMR-rør og løst i  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (0.5 mL). NaOTf (11 mg, 64  $\mu\text{mol}$ , 4.9 ekv) ble tilsatt NMR-røret. NaOTf løste dårlig i  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , selv etter oppvarming av løsningen. Ingen endringer ble observert i  $^1\text{H}$ -NMR etter 24 t. NMR-røret ble satt på oljebad (35  $^\circ\text{C}$ ) over 2 d. Ingen endringer ble observert i  $^1\text{H}$ -NMR-spekteret.

### Forsøk på syntese av AuMe(OTf)(tpy) (9) med NaOTf



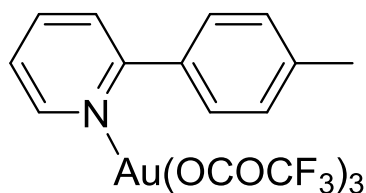
MeCN (1 mL) ble tilsatt en blanding av AuBrMe(tpy) (**7**) (16 mg, 0.035 mmol, 1.0 ekv) og NaOTf (11 mg, 0.064 mmol, 1.8 ekv) og reaksjonsblandingen ble rørt ved rt i 2 d. Løseligheten til AuBrMe(tpy) **7** i MeCN var lav. Etter endt reaksjonstid ble MeCN fjernet *in vacuo*. Det faste stoffet ble løst i  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 mL) og kanylefiltrert.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ble fjernet *in vacuo*. Ingen endring i  $^1\text{H}$ -NMR ble observert.

### Forsøk på syntese av AuMe(OTf)(tpy) (**9**) med NaOTf



2,2,2-Trifluoetanol (5 mL) ble tilsatt en blanding av AuBrMe(tpy) (**7**) (19 mg, 0.041 mmol, 1.0 ekv) og NaOTf (16 mg, 0.093 mmol, 2.3 ekv) og reaksjonsblandingen ble rørt ved rt i 2 d. Etter endt reaksjonstid ble TFE fjernet *in vacuo*. Det lilla, faste stoffet ble løst i CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 mL) og kanylfiltrert til en klar, fargeløs løsning. CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> ble fjernet *in vacuo* til å gi et hvitt, fast stoff. Ingen endring i <sup>1</sup>H- NMR ble observert.

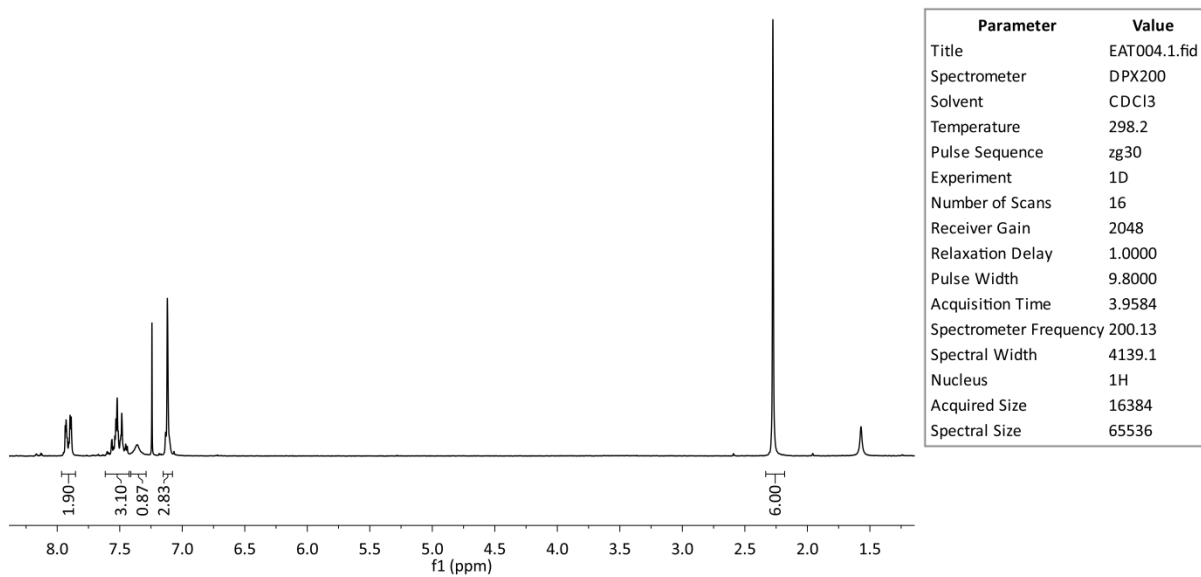
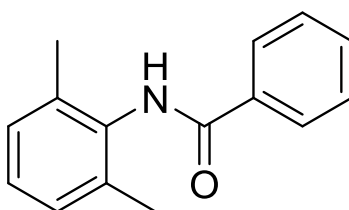
### Forsøk på syntese av protonert $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$



2-(*p*-Tolyl)pyridin (28  $\mu\text{L}$ , 0.16 mmol, 1.6 ekv) ble tilsatt en blanding av  $\text{Au}(\text{OAc})_3$  (0.038 g, 0.10 mmol, 1.0 ekv) og trifluoreddiksyre (3 mL). Reaksjonsblandingen ble rørt i nærvær av luft i 2 t ved rt. Ingen fargeendring ble observert. Reaksjonsblandingen ble deretter refluksert i 25 t. Etter endt reaksjonstid ble en gul løsning observert i det øverste laget av reaksjonsblandingen. Blandingen ble kjølt ned til rt og filtrert vha. et foldefilter til en lysegul løsning. Produktet ble felt ut ved å tilsette vann (10 mL). Produktet ble samlet i et sinterfilter, vasket med vann (3 x 5 mL) og dietyleter (5 mL) og tørket under en strøm av luft i ca. 60 min. Produktet ble omkrystallisert fra  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /pentan til et lysegult, fast stoff. For spekter, se Appendiks.

# Appendiks

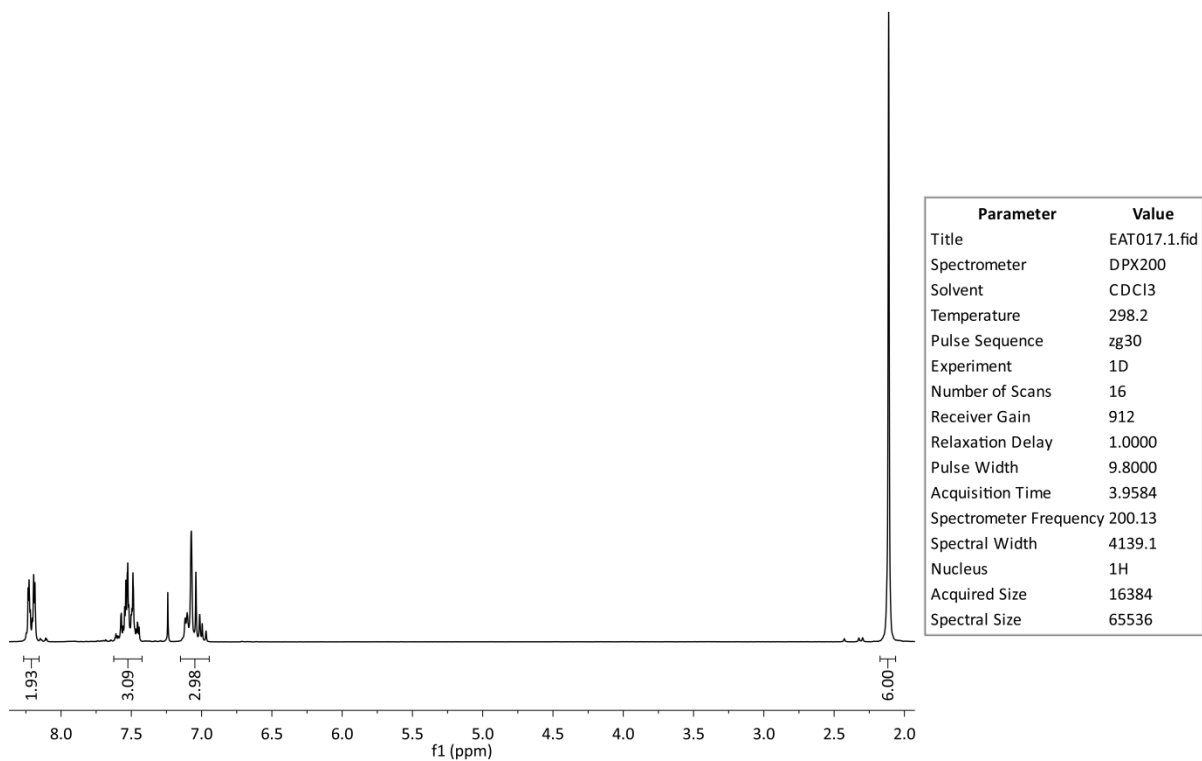
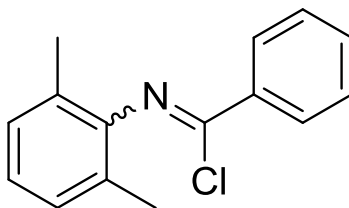
## Forbindelse 1



Figur A1: <sup>1</sup>H-NMR-spekter av forbindelse 1.

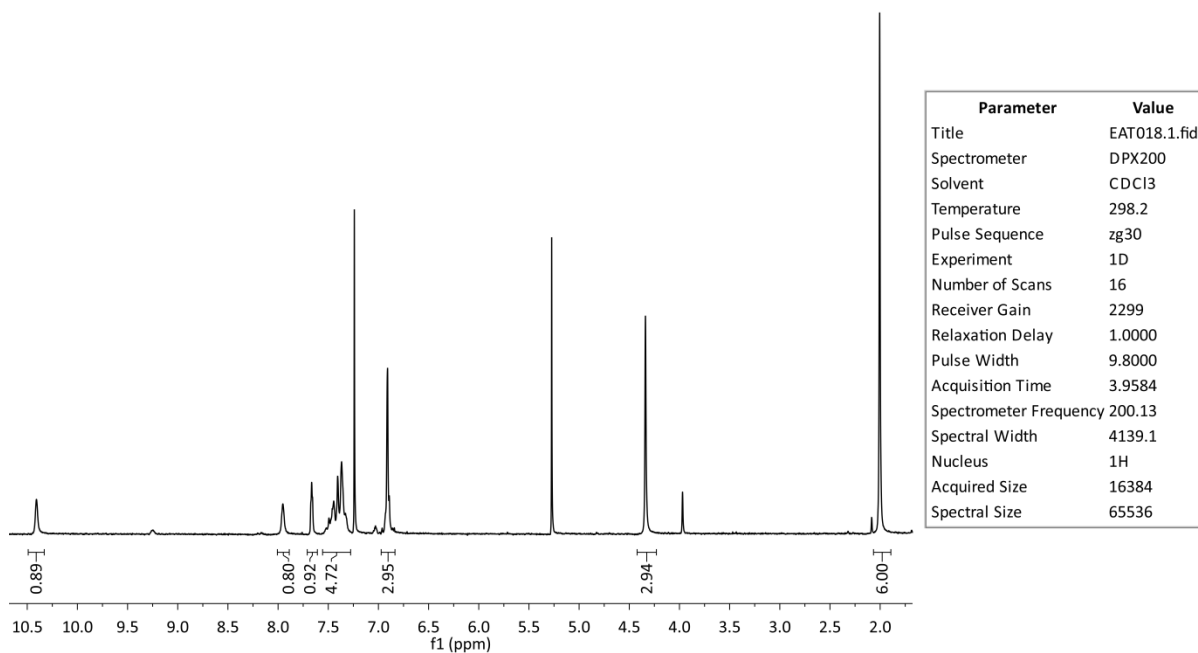
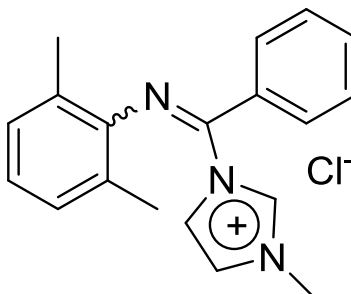


## Forbindelse 2



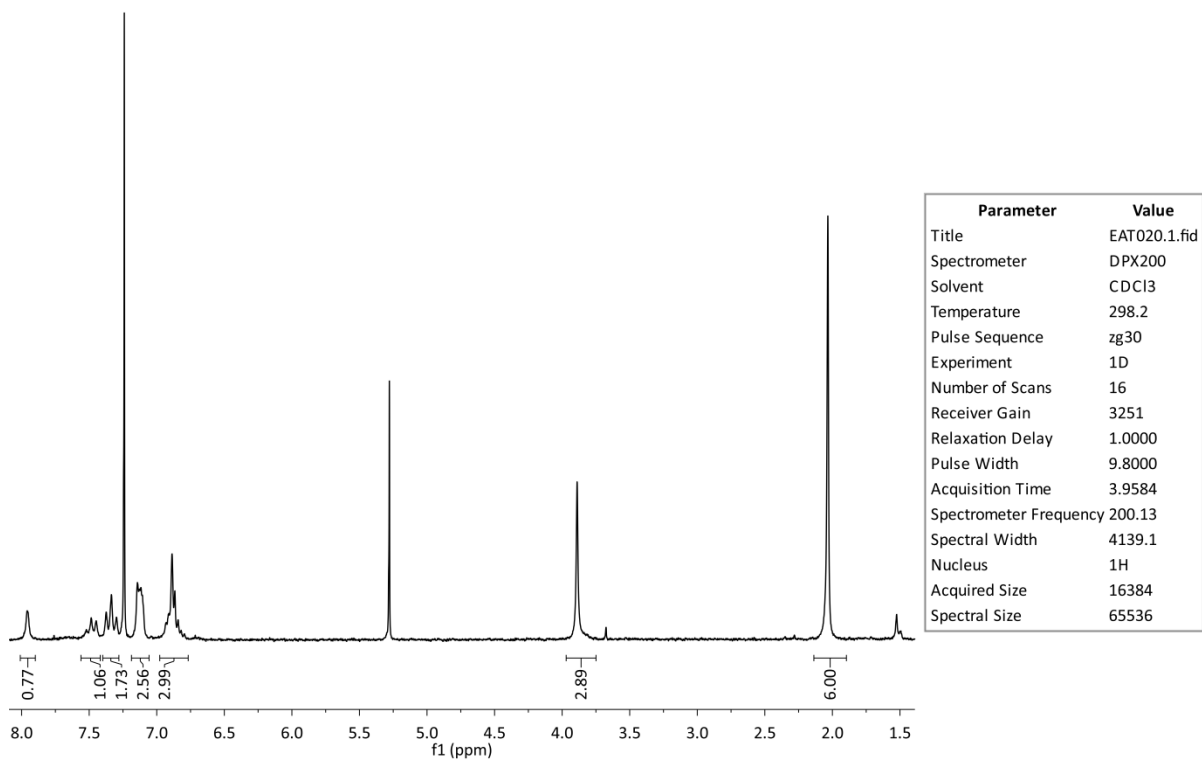
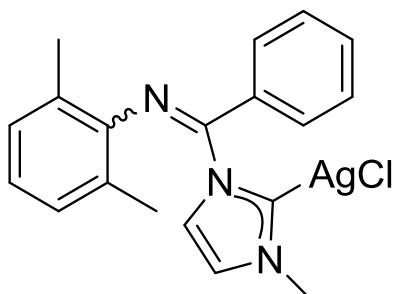
Figur A2: <sup>1</sup>H-NMR-spekter av forbindelse 2.

### Forbindelse 3



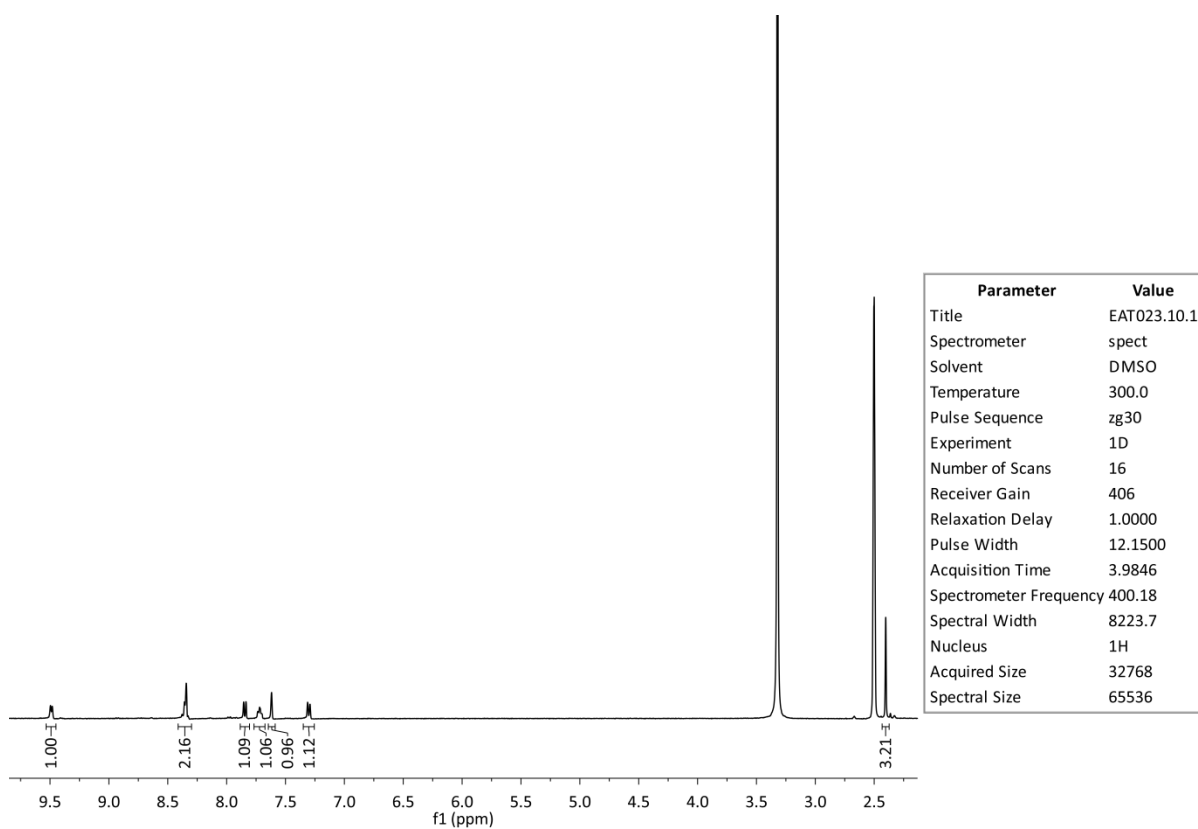
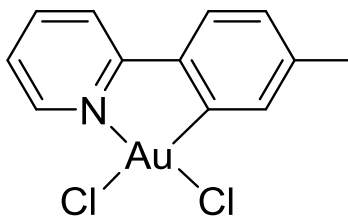
Figur A3: <sup>1</sup>H-NMR-spekter av forbindelse 3.

## Forbindelse 4



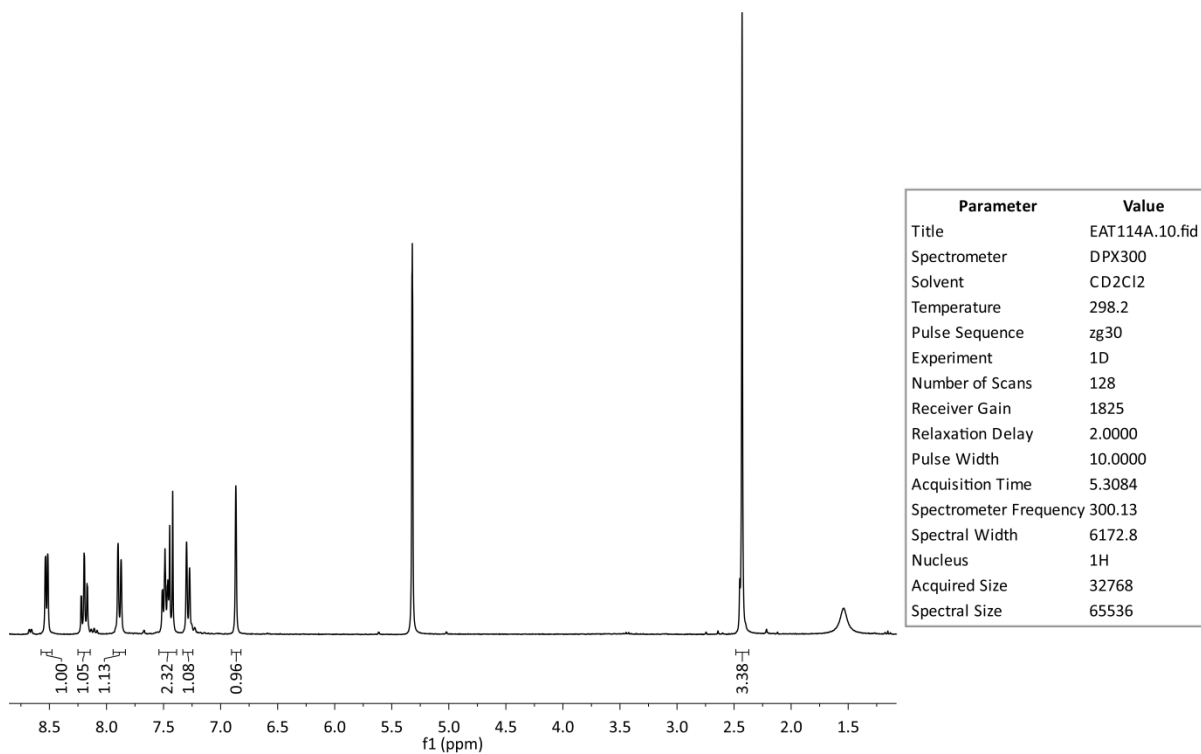
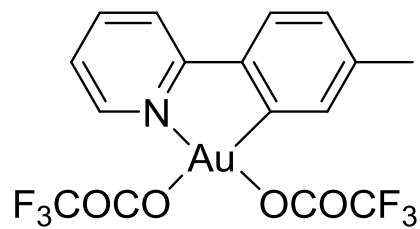
Figur A4: <sup>1</sup>H-NMR-spekter av forbindelse 4.

## Forbindelse 5

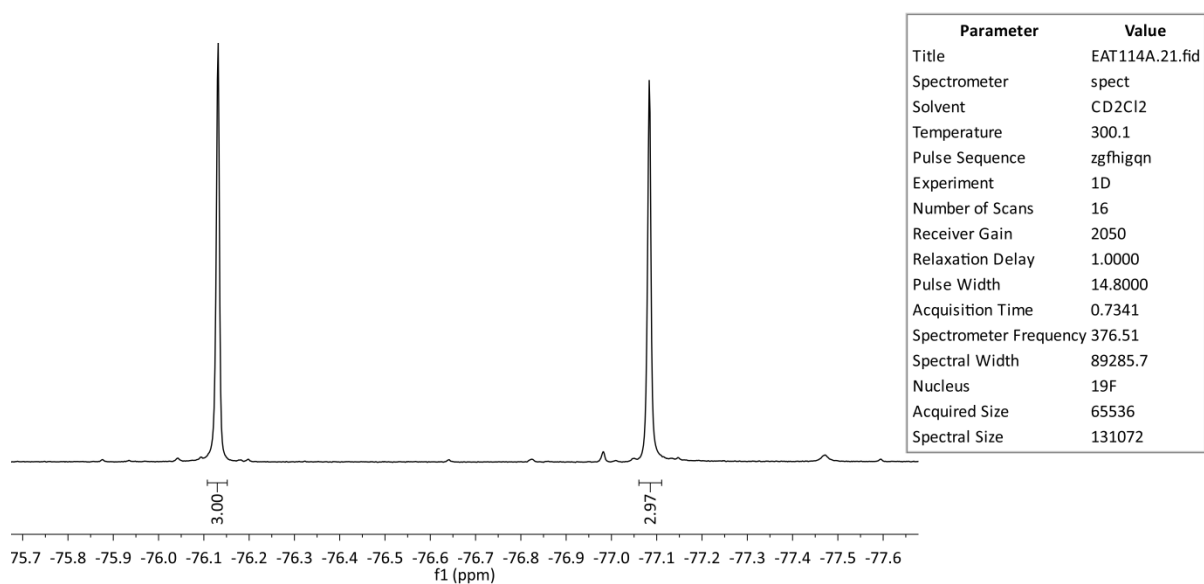


Figur A5:  $^1\text{H}$ -NMR-spekter av forbindelse 5.

# Forbindelse 6 fra Au(OAc)<sub>3</sub>

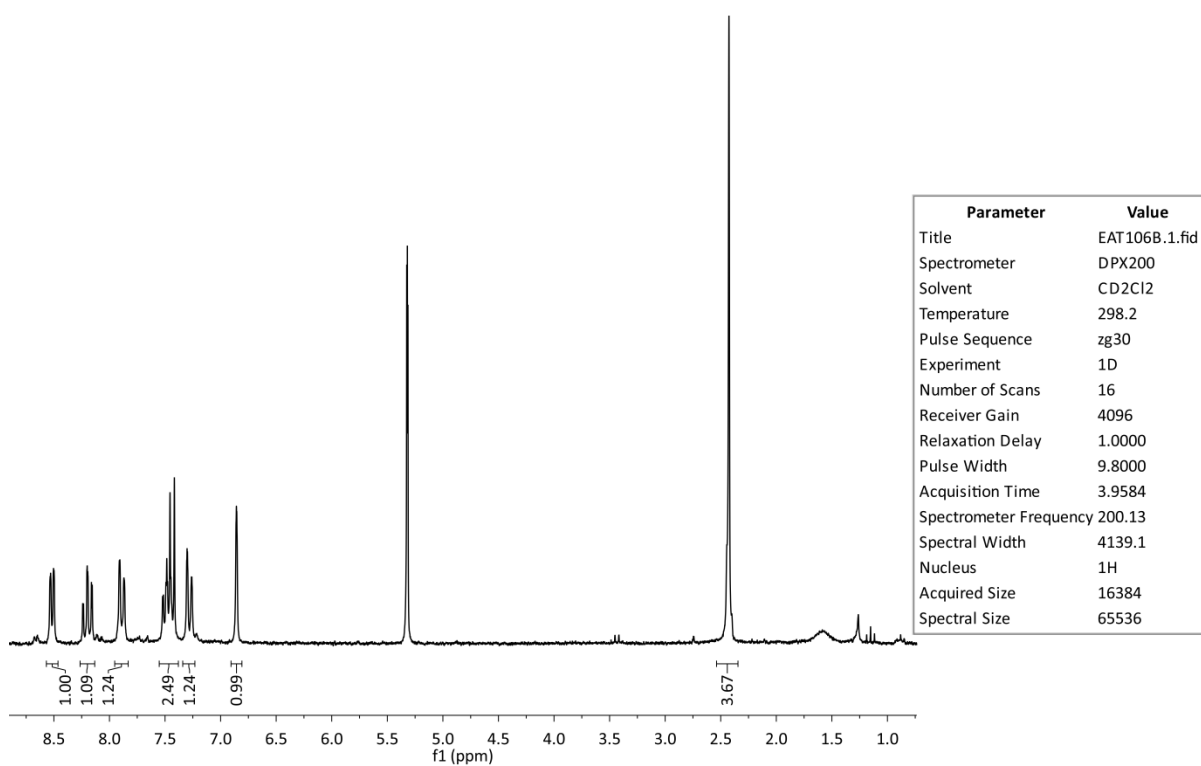
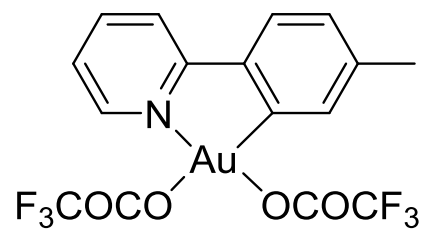


Figur A6: <sup>1</sup>H-NMR-spekter av forbindelse 6 fra Au(OAc)<sub>3</sub>.

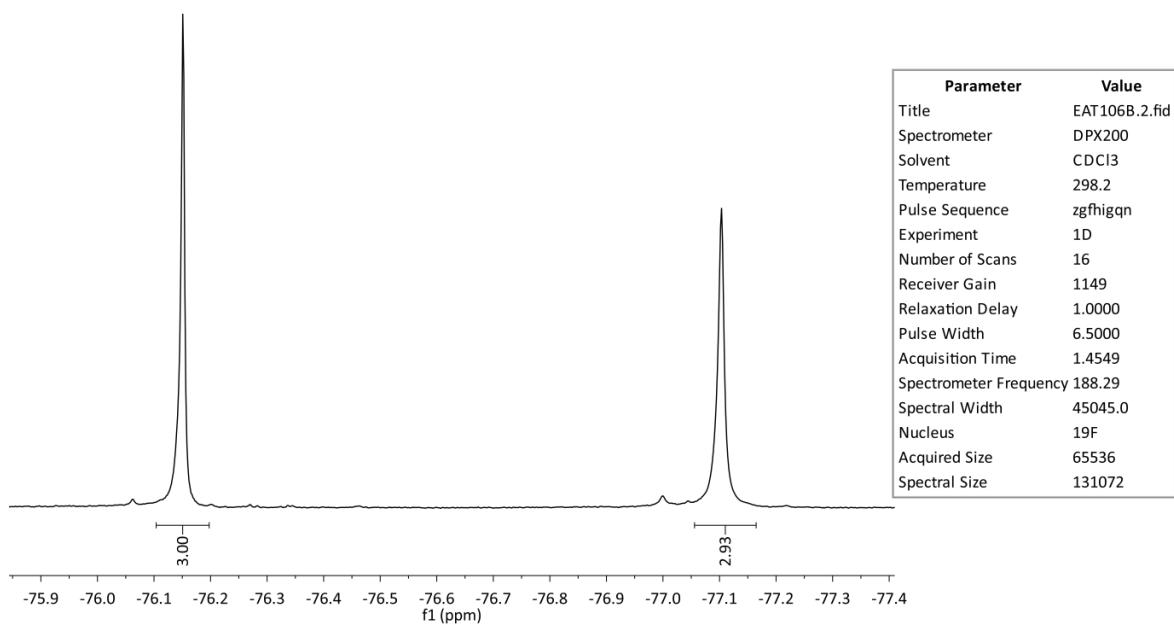


**Figur A7:**  $^{19}\text{F}$ -NMR-spekter av forbindelse 6 fra  $\text{Au}(\text{OAc})_3$ .

# Forbindelse 6 fra Au(OH)<sub>3</sub>

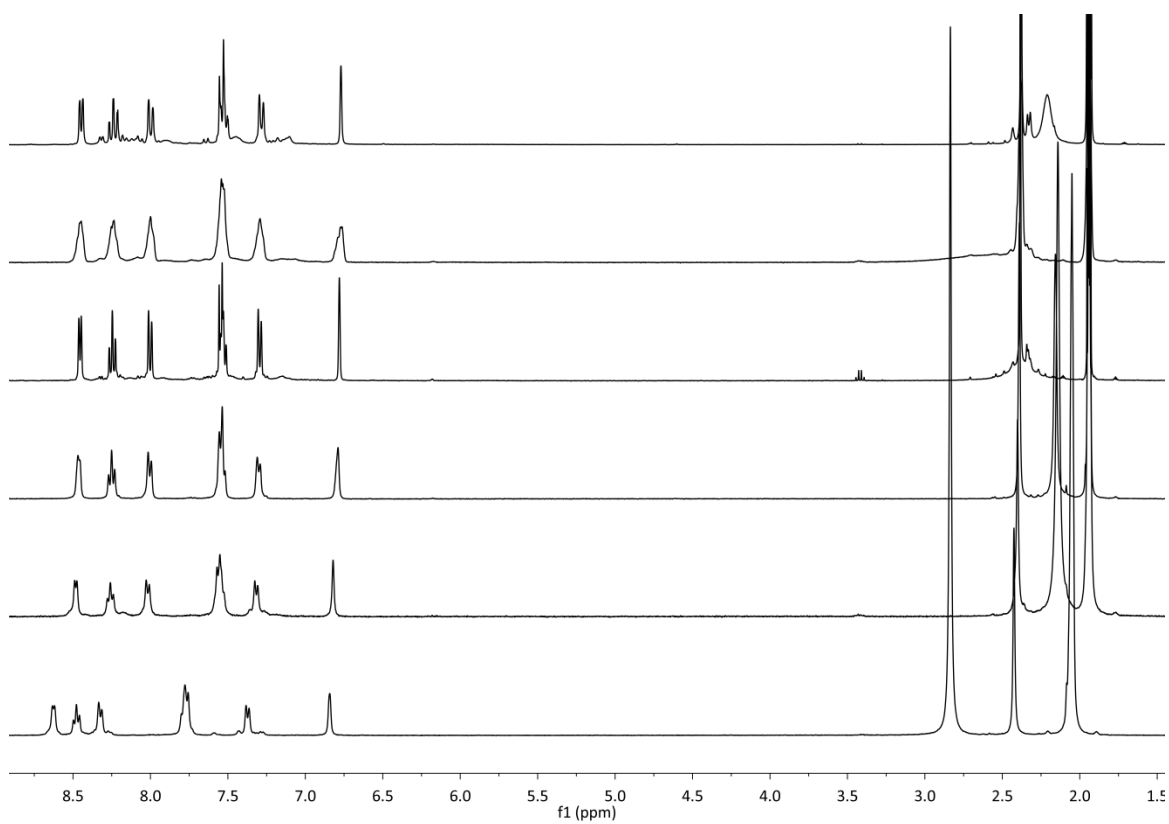


Figur A8: <sup>1</sup>H-NMR-spekter av forbindelse 6 fra Au(OH)<sub>3</sub>.

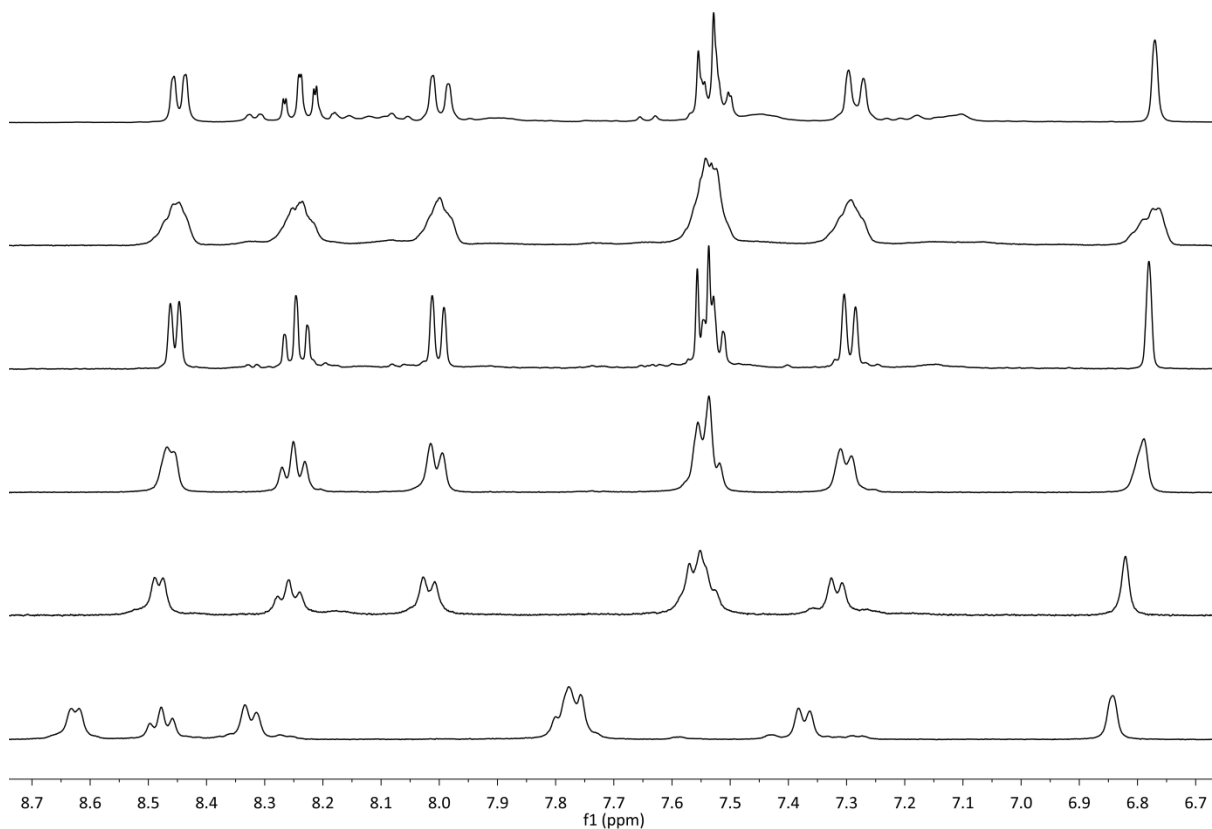


**Figur A9:**  $^{19}\text{F}$ -NMR-spekter av forbindelse 6 fra  $\text{Au}(\text{OH})_3$ .



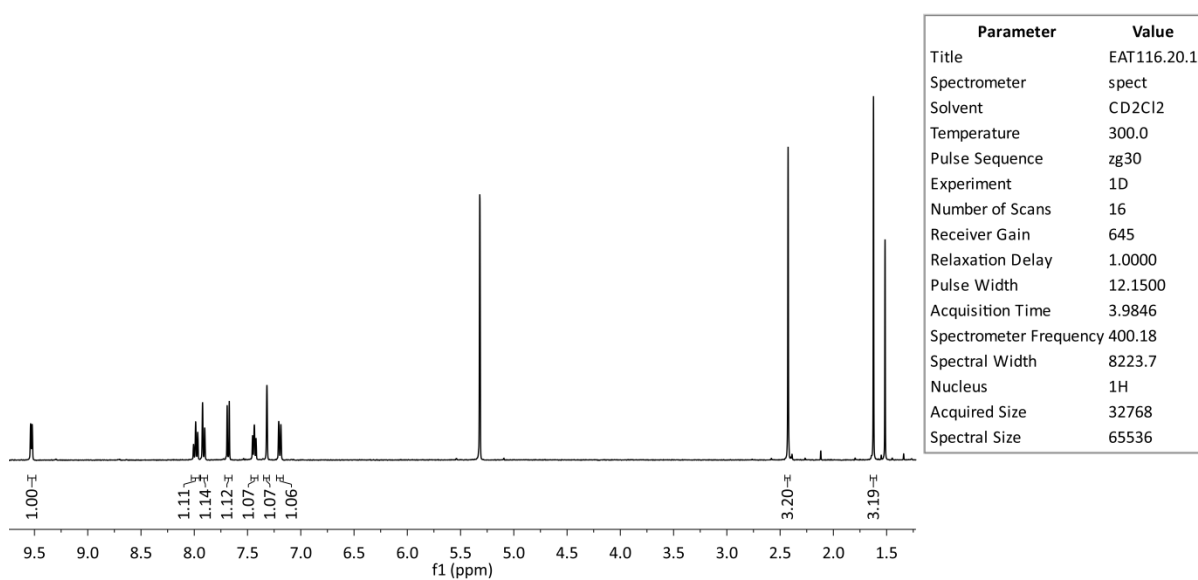
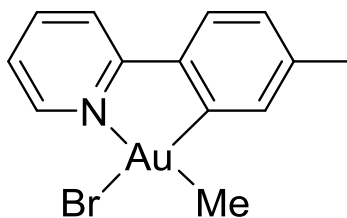


**Figur A10: Stablet spekter av  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$  syntese fra  $\text{Au}(\text{OH})_3$ . Den nederste forbindelsen ble tatt opp i  $\text{acetone-}d_6$ , mens de andre forbindelsene er tatt opp i  $\text{MeCN-}d_3$ .**



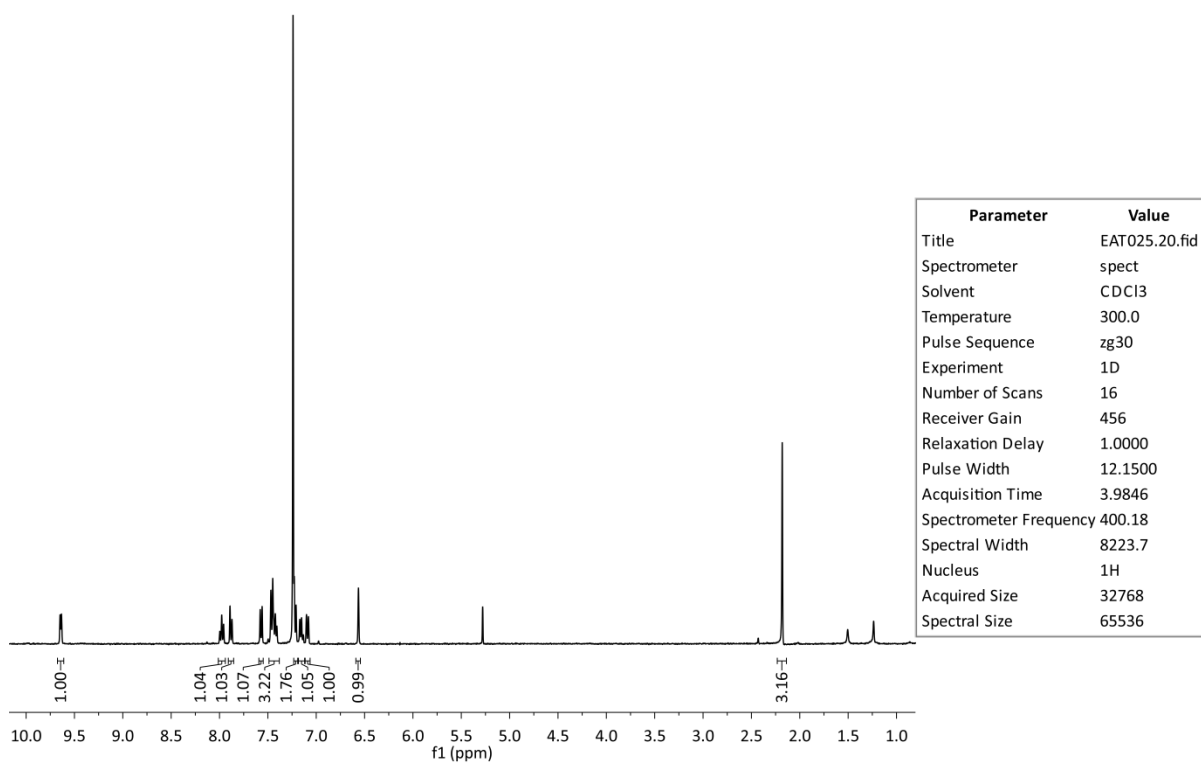
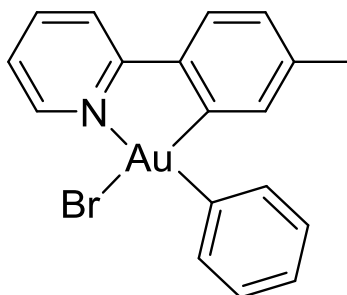
**Figur A11: Stablet spekter av  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$  syntese fra  $\text{Au}(\text{OH})_3$ . Utsnitt av aromatområdet. Den nederste forbindelsen ble tatt opp i aceton- $d_6$ , mens de andre forbindelsene er tatt opp i  $\text{MeCN}-d_3$ .**

## Forbindelse 7

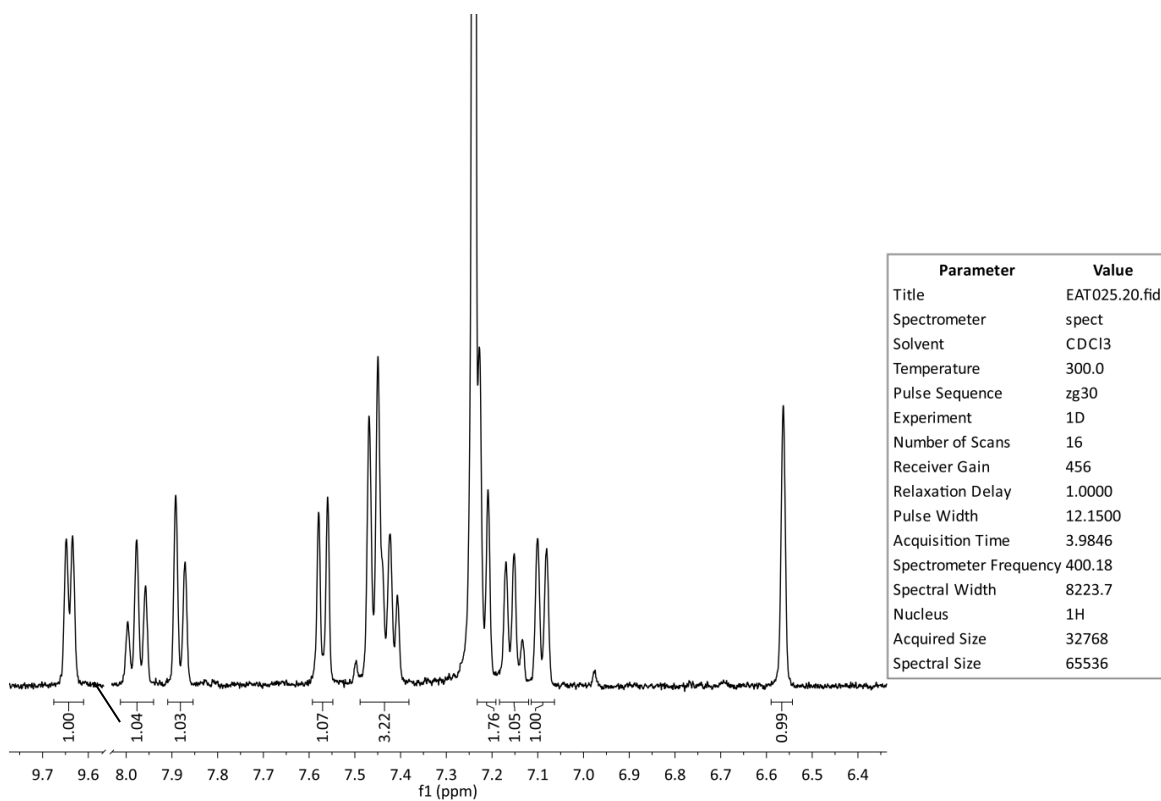


Figur A12: <sup>1</sup>H-NMR-spekter av forbindelse 7.

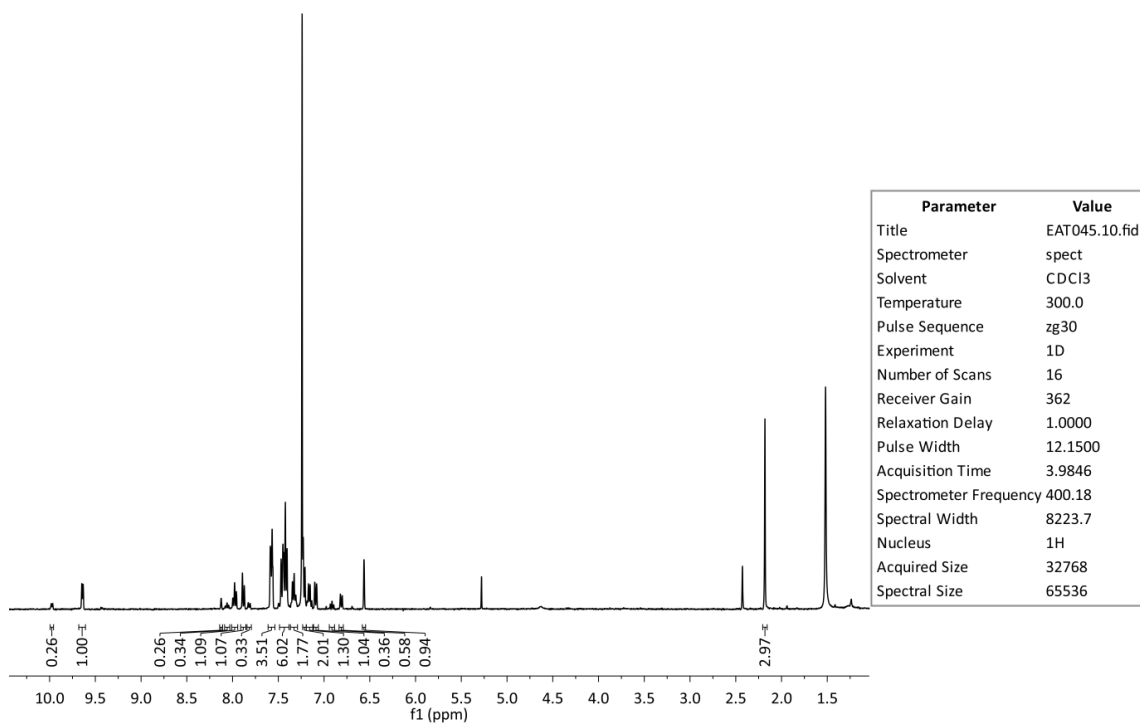
## Forbindelse 8



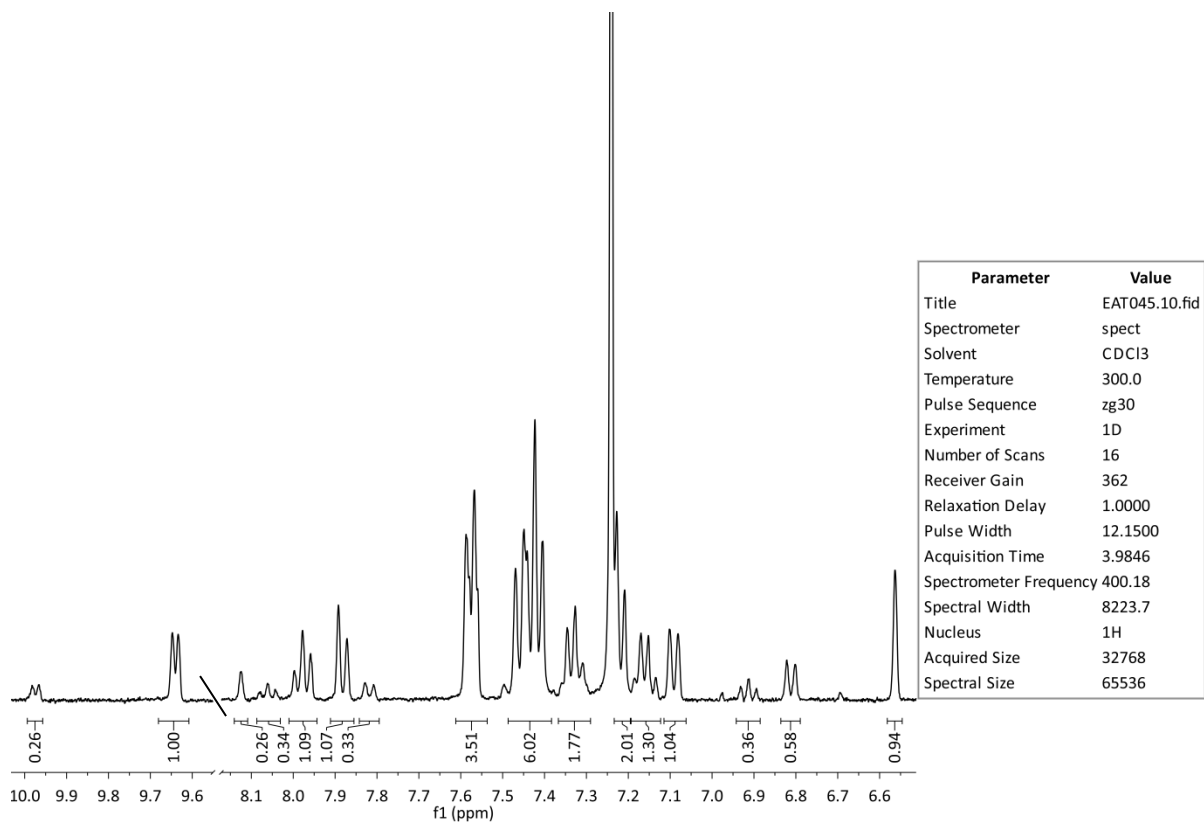
Figur A13: <sup>1</sup>H-NMR-spekter av ren forbindelse 8.



**Figur A14:**  $^1\text{H}$ -NMR-spekter av ren forbindelse 8, utsnitt av aromatområdet. Spekteret er kuttet horisontalt for å øke lesbarheten.

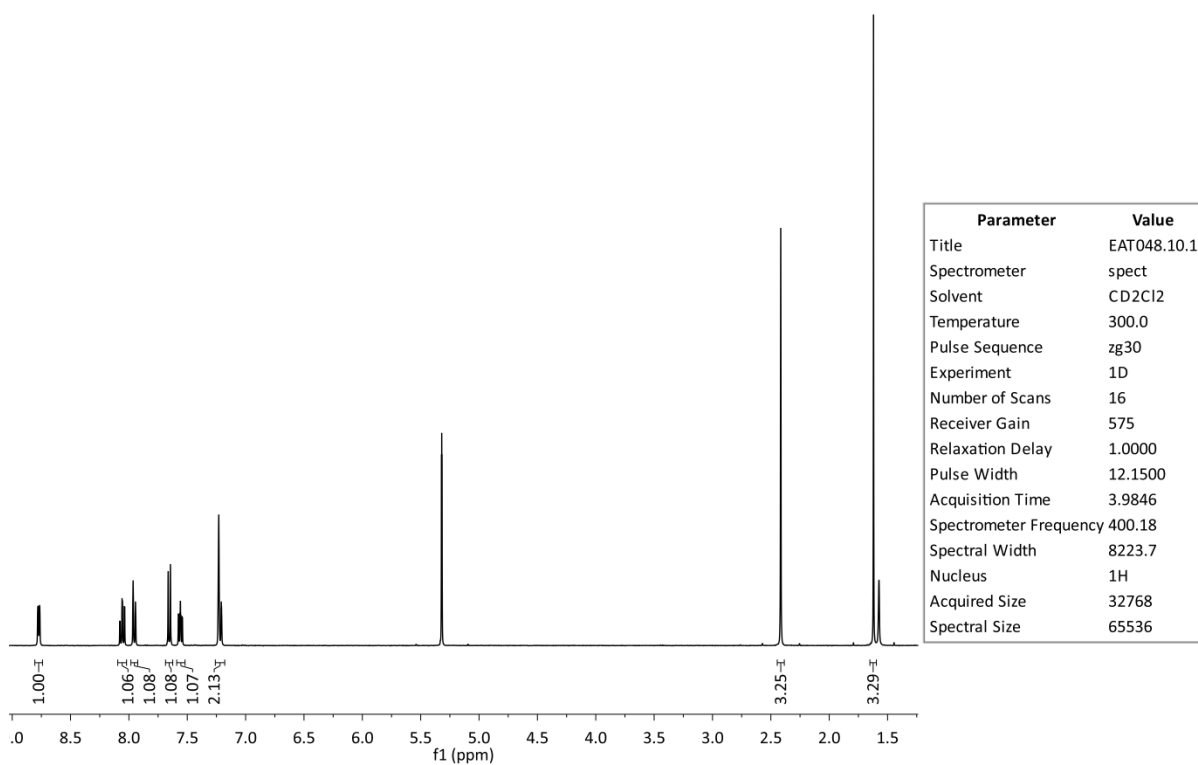
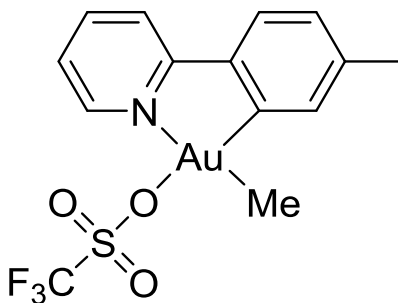


**Figur A15:** Typisk  $^1\text{H}$ -NMR-spekter av uren forbindelse 8.

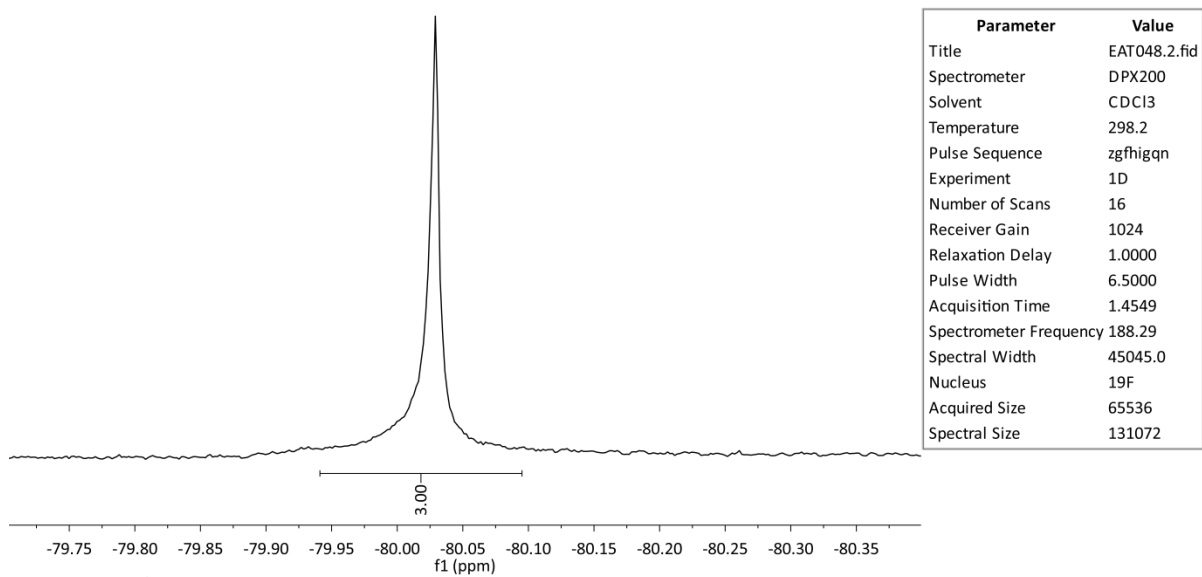


**Figur A16:** Typisk  $^1\text{H}$ -NMR-spekter av uren forbindelse **8**, utsnitt av aromatområdet. Spekteret er kuttet horisontalt for å øke lesbarheten.

## Forbindelse 9

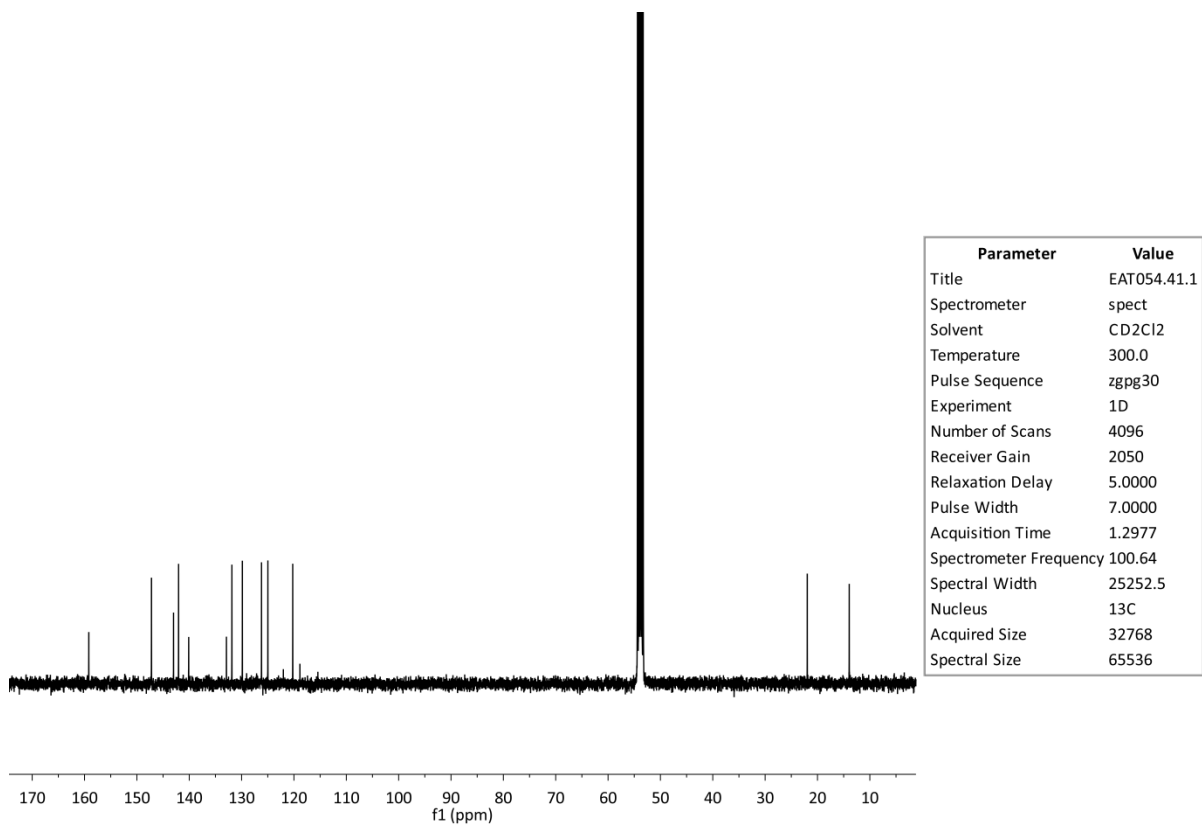


Figur A17:  $^1\text{H}$ -NMR-spekter av forbindelse 9.

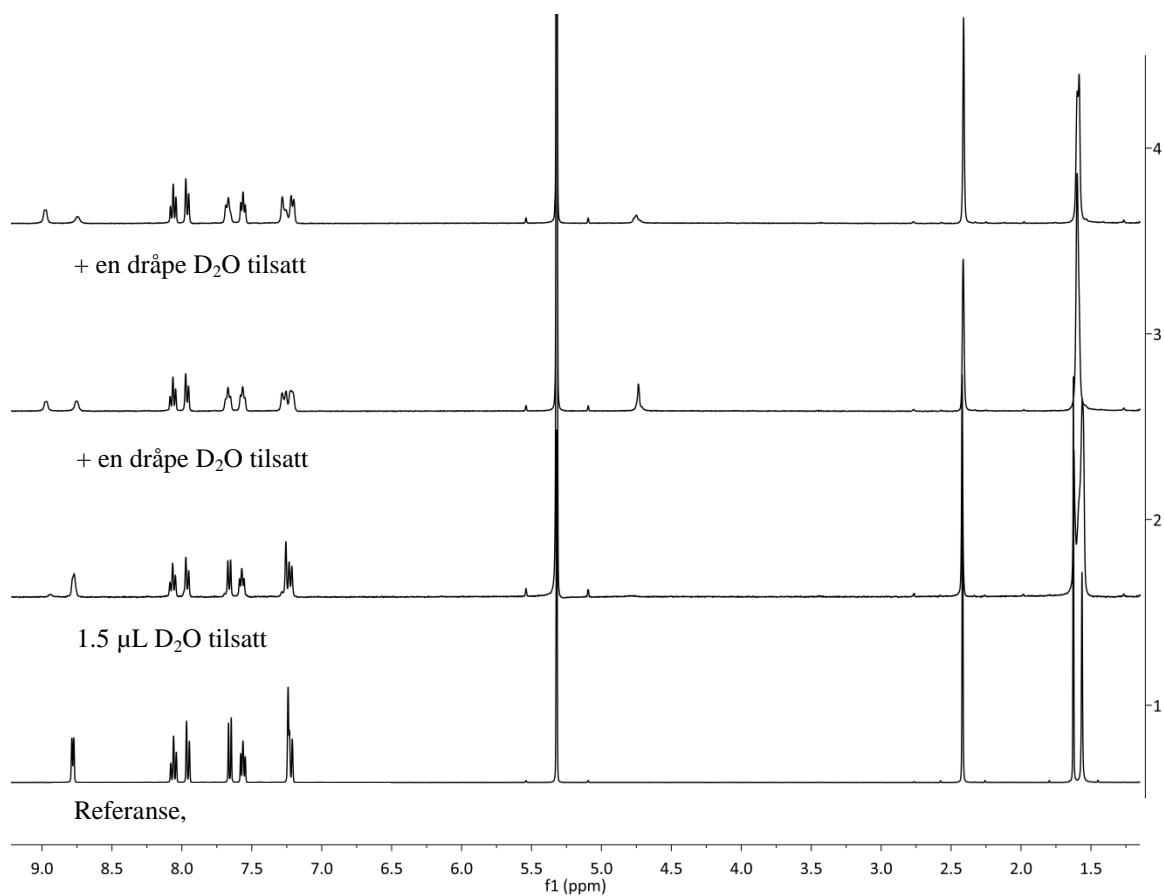


Figur A18:  $^{19}\text{F}$ -NMR-spekter av forbindelse 9.

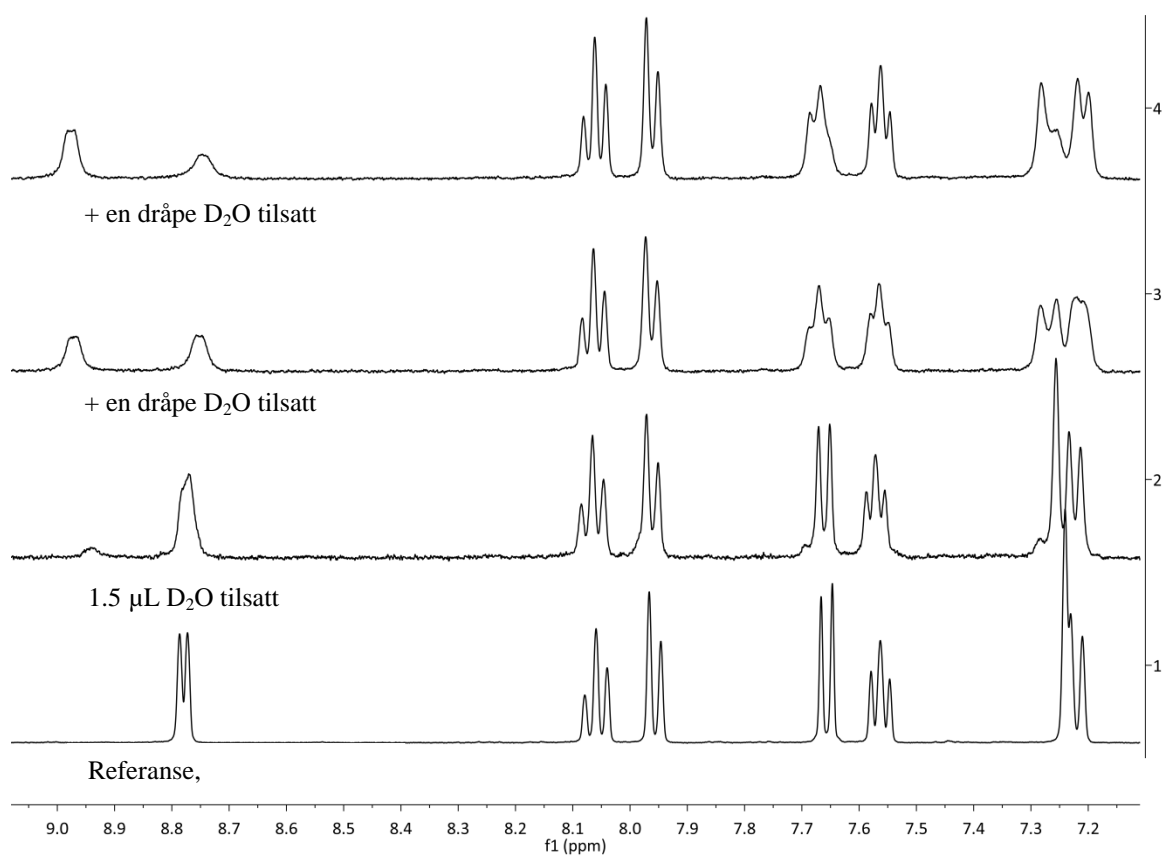




**Figur A19:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-spekter av forbindelse 9.

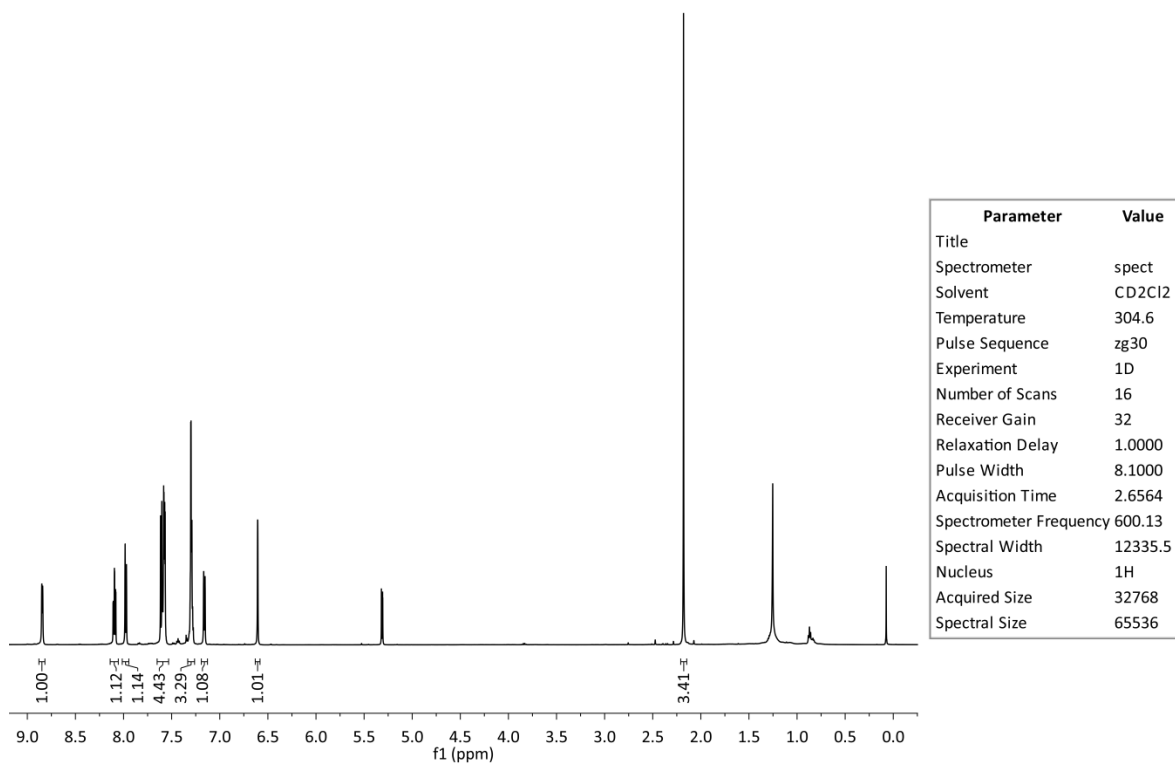
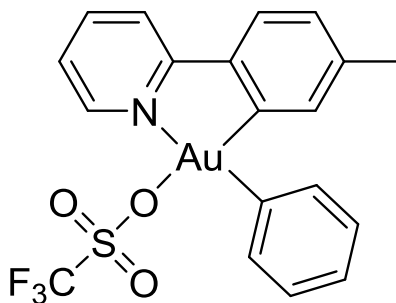


**Figur A20:**  $^1\text{H}$ -NMR-spekter av forbindelse 9 med tilsatt  $\text{D}_2\text{O}$ . Figurtekst er under hver respektive graf for å lette lesbarheten.

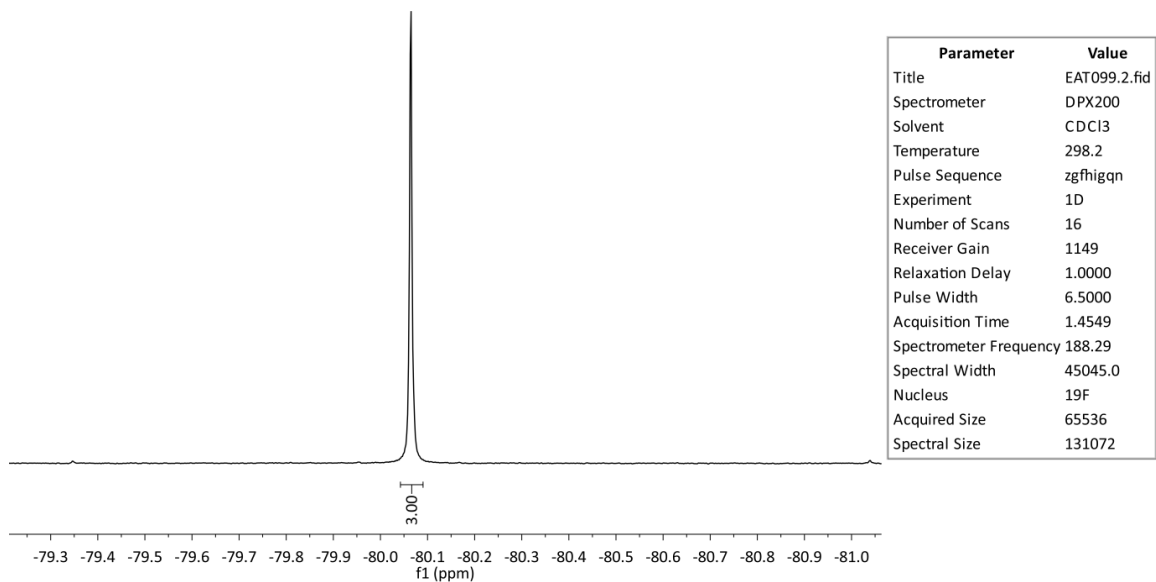


**Figur A21:** <sup>1</sup>H-NMR-spekter av forbindelse 9 med tilsatt D<sub>2</sub>O, utsnitt av aromatområdet. Figurtekst er under hver respektive graf for å lette lesbarheten.

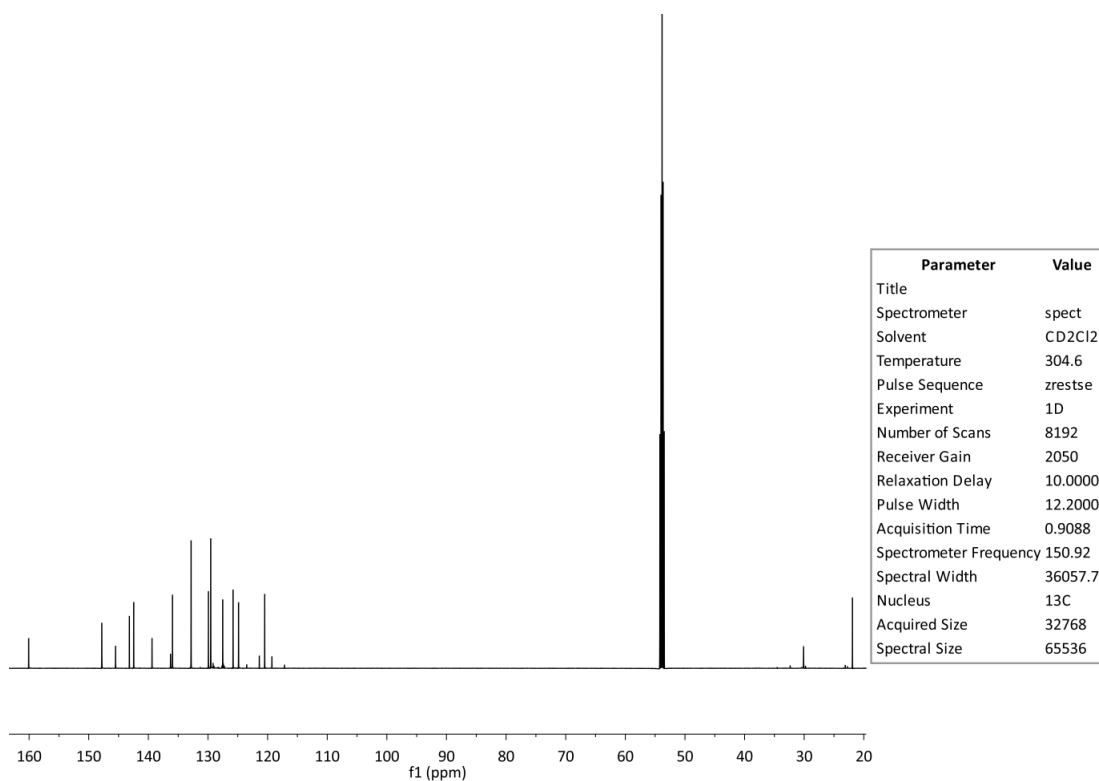
## Forbindelse 10



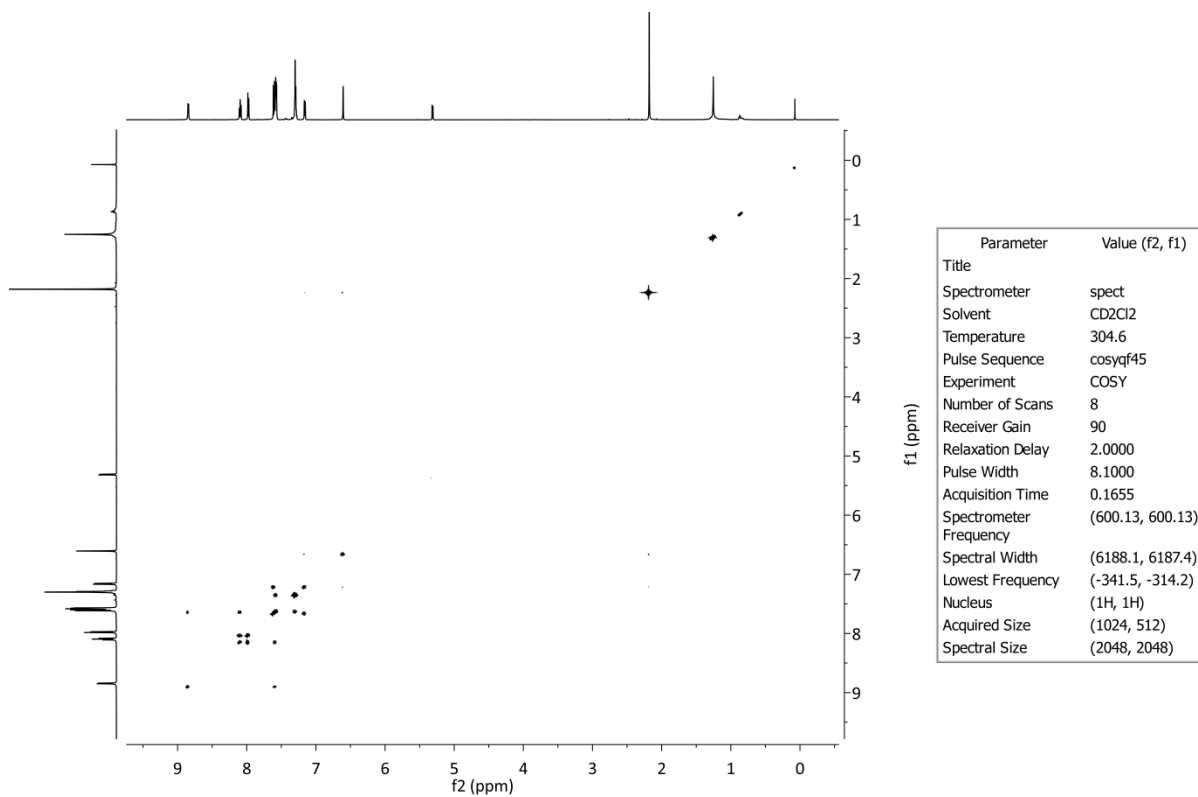
Figur A22: <sup>1</sup>H-NMR-spekter av forbindelse 10.



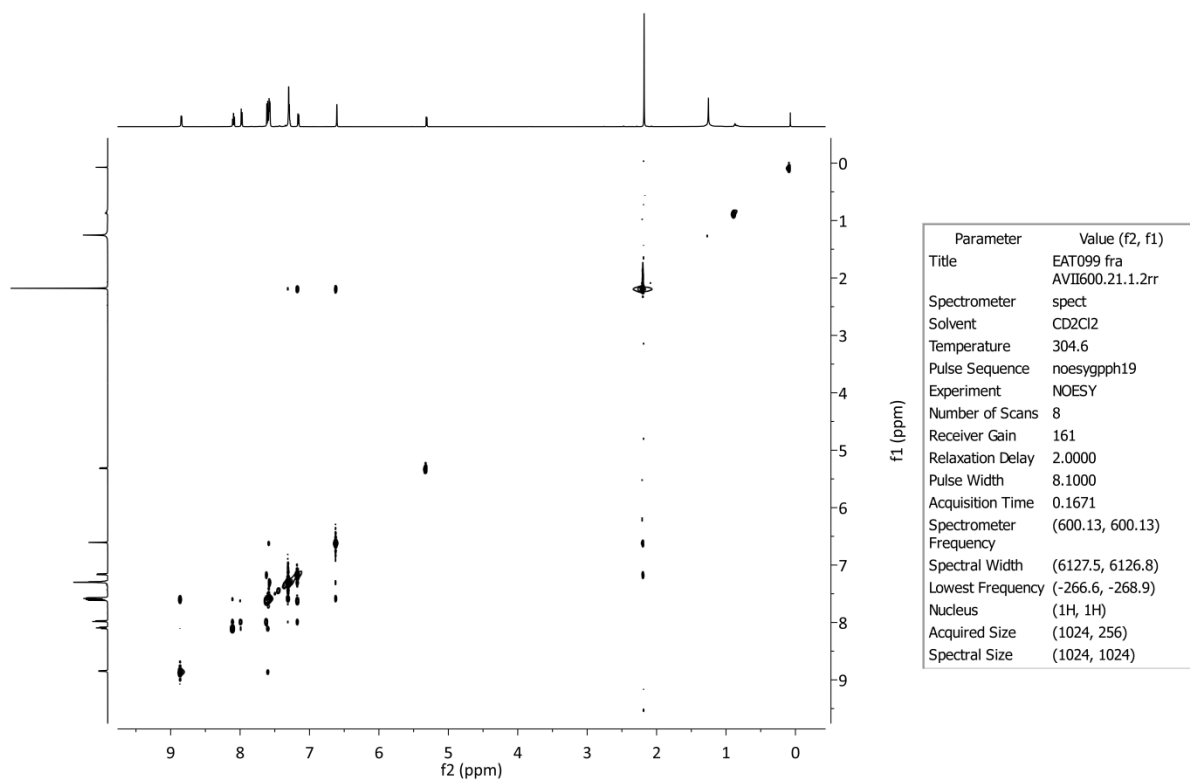
Figur A23:  $^{19}\text{F}$ -NMR-spekter av forbindelse 10.



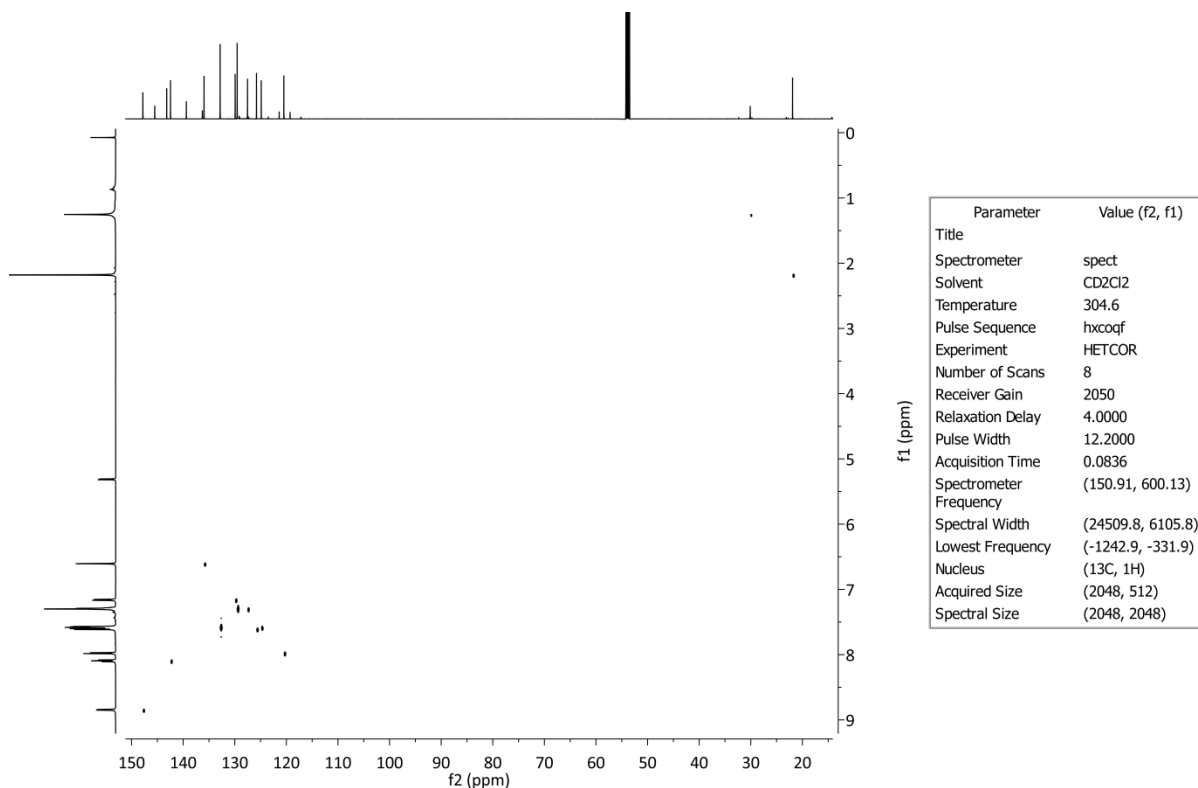
Figur A24:  $^{13}\text{C}$ -NMR-spekter av forbindelse 10. For å observere  $\text{CF}_3$ -gruppen ble  $d1 = 10$  s og  $ns = 8192$  benyttet.



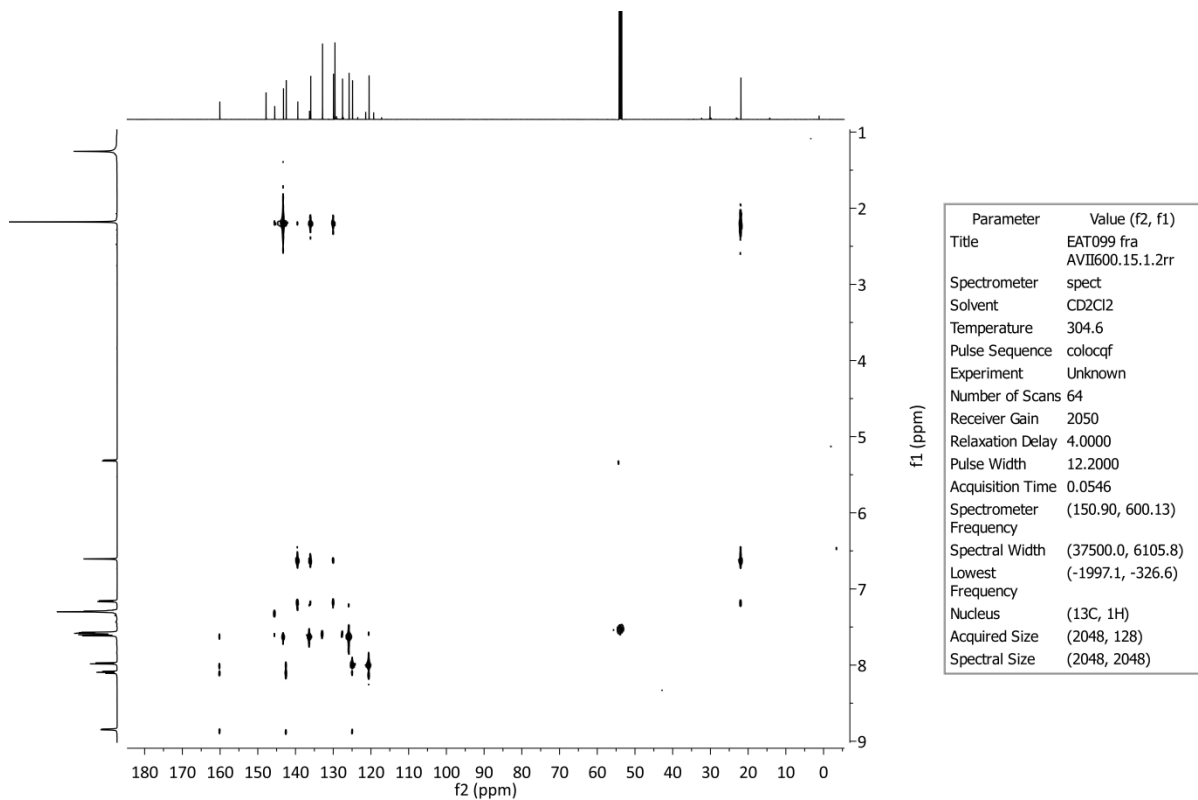
Figur A25: COSY-spekter av forbindelse 10.



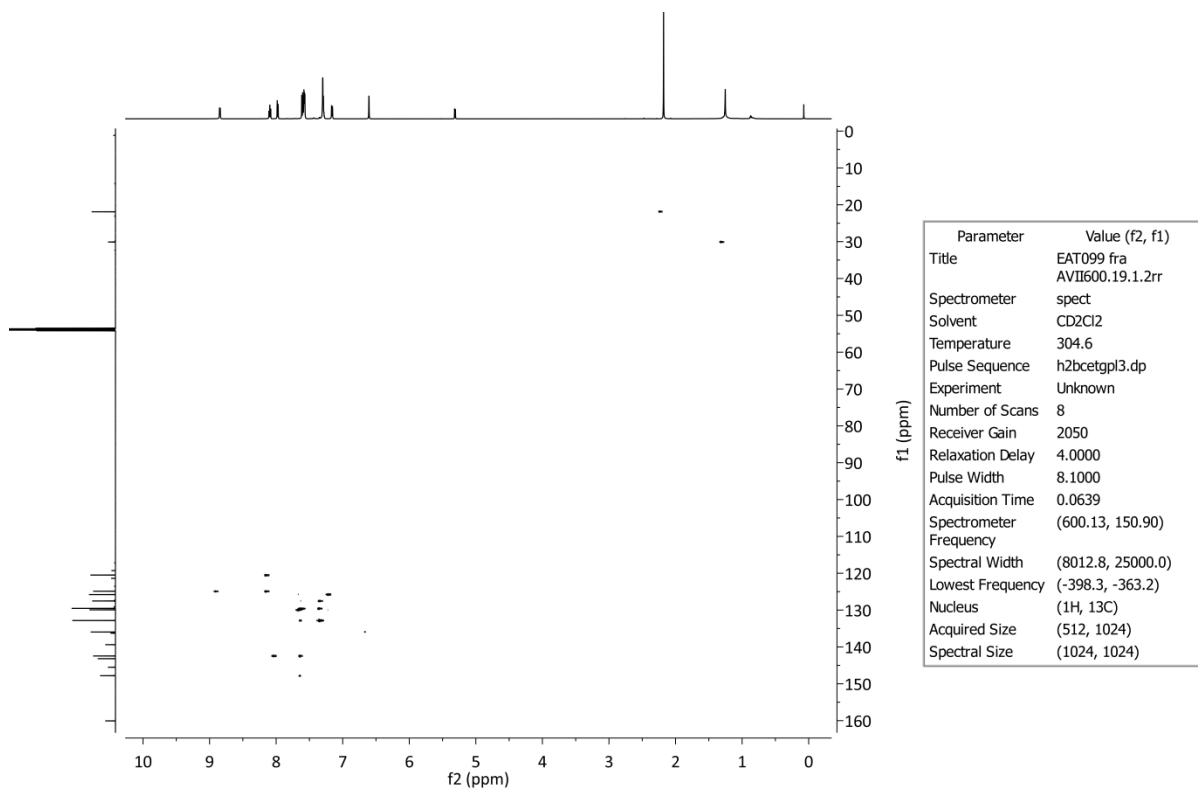
Figur A26: NOESY-spekter av forbindelse 10. d8 = 4 s.



Figur A27: HETCOR-spekter av forbindelse 10.

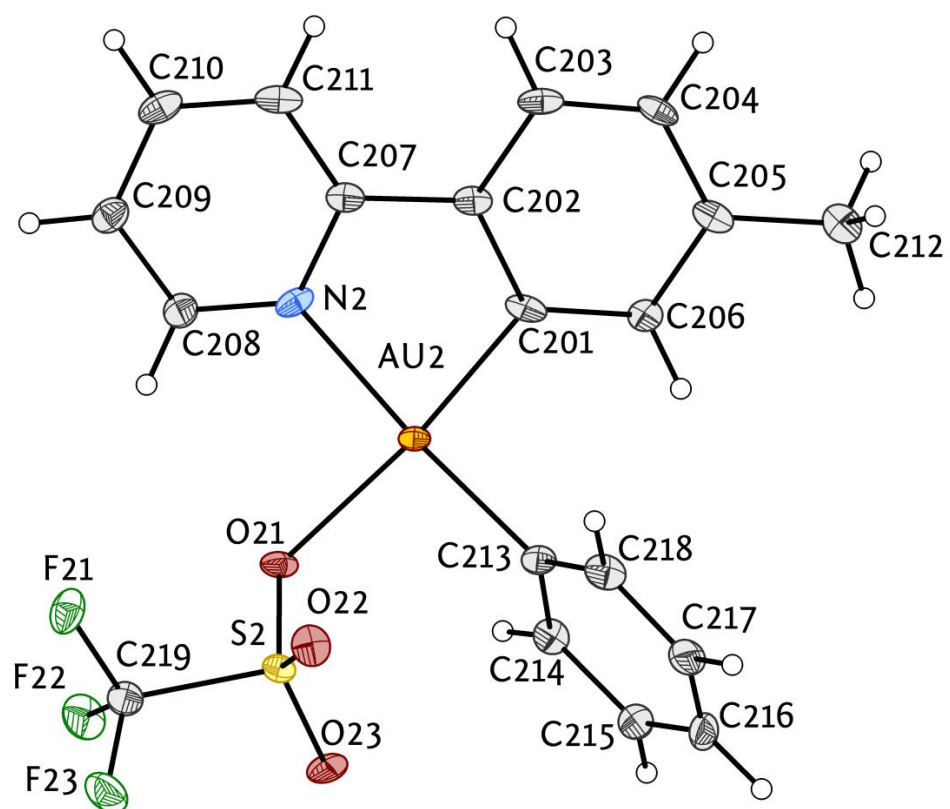


Figur A28: COLOC-spekter av forbindelse 10.

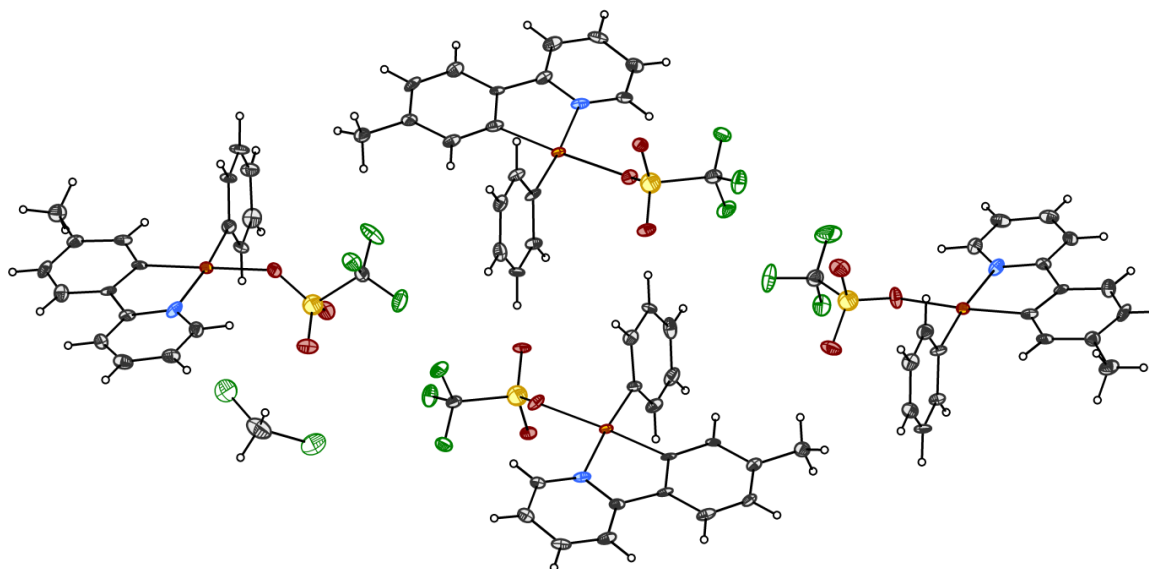


**Figur A29: H2BC-spekter av forbindelse 10.**





**Figur A30: Diamond tegning av forbindelse 10. Krystallene ble grodd i hanskeboks. Ellipsoider ved 50% sannsynlighet.**



**Figur A31:** Diamond tegning av enhetscellen til forbindelse 10. Krystallene ble grodd i hanskeboks.

Ellipsoider ved 50% sannsynlighet.

**Tabell A1:** Oversikt over vridningsvinkelen til fenylingen.

#	Atom 1	Atom 2	Atom 3	Atom 4	Vridningsvinkel
1	O(31)	Au(3)	C(313)	C(318)	110.8 (5)
2	O(41)	Au(4)	C(413)	C(418)	97.5 (5)
3	O(21)	Au(2)	C(213)	C(214)	60.6 (5)
4	O(11)	Au(1)	C(113)	C(118)	90.8 (4)

**Tabell A2:** Oversikt over vridningsvinkelen til triflatgruppen.

#	Atom 1	Atom 2	Atom 3	Atom 4	Vridningsvinkel
1	S(2)	O(21)	Au(2)	C(213)	44.5 (3))
2	S(1)	O(11)	Au(1)	C(113)	25.0 (3)
3	S(4)	O(41)	Au(4)	C(413)	-89.9 (3)
4	S(3)	O(31)	Au(3)	C(313)	-44.3 (3)

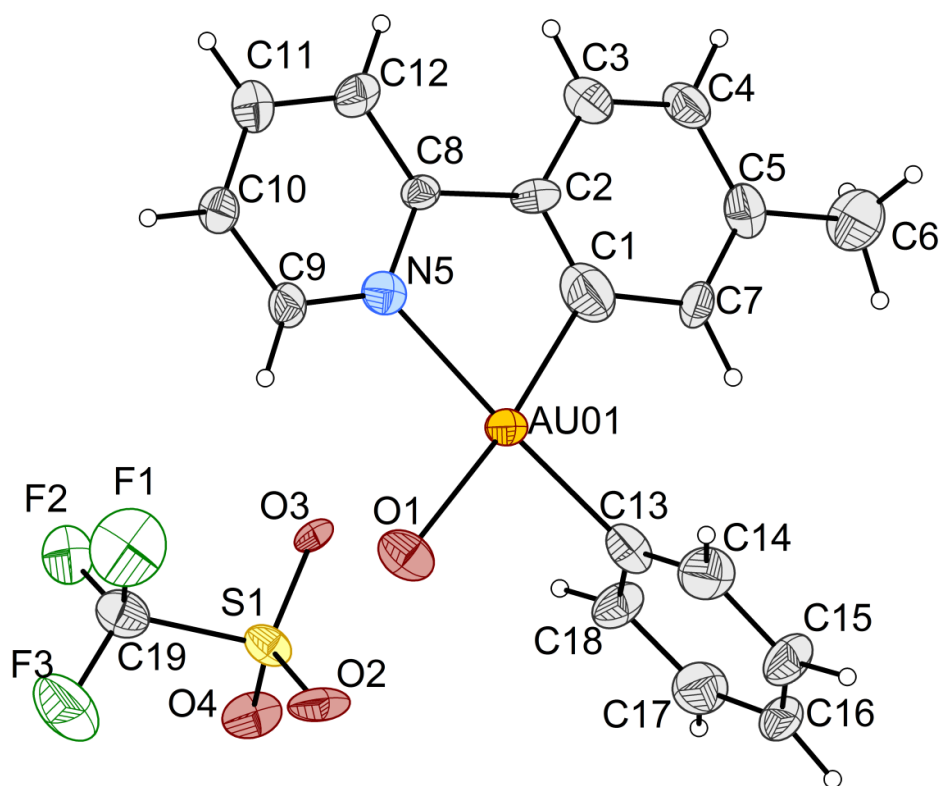
**Tabell A3: Krystallografiske data for forbindelse 10.**

<b>Krystalldata</b>	
Navn	EAT-099-final_a
Kjemisk formel	C <sub>19</sub> H <sub>15</sub> AuF <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> S
Molar masse	612.58
Form, farge	Prisme, fargeløs
Krystalsystem, romgruppe	Triklin, P <sub>1</sub>
Temperatur (K)	100
a, b, c (Å)	10.8900 (7), 18.7710 (12), 19.1950 (12)
$\alpha, \beta, \gamma$ (°)	92.9300 (19), 94.4510 (19), 97.1930 (18)
Volum (Å <sup>3</sup> )	3873.8 (3)
Z	8
Tetthet (kalkulert)	2.101 Mg/m <sup>-3</sup>
Strålingstype	Mo K $\alpha$
Bølgelengde	0.71073 Å
Absorpsjonskoeffisient $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	7.82
Krystallstørrelse (mm)	0.56 × 0.50 × 0.34
F(000)	2340
<b>Datainnsamling</b>	
Diffraktometer	Fixed-chi goniometer diffraktometer
Absorpsjon korrigering	Multi-scan SADABS V2012/1 (Bruker AXS Inc.)
Ant. målte, uavhengige og observerte [ $I > 2\sigma(I)$ ] refleksjoner	89959, 14195, 11406
$\theta_{\max}, \theta_{\min}$	25.4°, 2.1°
R <sub>int</sub>	0.186
Indeksområde	$h = -13 \rightarrow 13, k = -22 \rightarrow 22, l = -23 \rightarrow 23$
T <sub>max</sub> , T <sub>min</sub> ( $\sin \theta/\lambda$ ) <sub>max</sub> (Å <sup>-1</sup> )	0.335, 0.027 0.602
<b>Raffinering</b>	
Raffinering	Raffinert med hensyn på F <sup>2</sup>
R[F <sup>2</sup> > 2 $\sigma$ (F <sup>2</sup> )], wR(F <sup>2</sup> ), S	0.041, 0.083, 1.03
Ant. refleksjoner	14195
Ant. parametere	1040
Ant. begrensninger under raffinering	78
H-atom behandling	H-atom parametere begrenset under raffinering
Hydrogenplassering	Bestemt av nærliggende atomer
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ (e Å <sup>-3</sup> )	2.85, -3.11

Enkrystall røntgendiffraksjon ble utført av Sigurd Øien-Ødegaard.

**Tabell A4: Utvalgte bindingslengder og bindingsvinkler for kompleks 10.**

<b>Binding</b>	<b>Bindingslengde (Å)</b>	<b>Binding</b>	<b>Bindingsvinkel (°)</b>
N(2)-Au(2)	2.113 (4)	C(207)-N(2)-Au(2)	112.8(3)
Au(2)-C(201)	1.998 (5)	N(2)-Au(2)-C(201)	81.92 (18)
Au(2)-O(21)	2.151 (3)	Au(2)-C(201)-C(202)	113.0 (4)
Au(2)-C(213)	2.021 (5)	C(201)-Au(2)-C(213)	93.6 (2)
N(2)-C(207)	1.354 (6)	N(2)-Au(2)-O(21)	91.58 (14)
N(2)-C(208)	1.333 (6)	O(21)-Au(2)-C(213)	93.01 (16)
O(21)-S(2)	1.495 (4)	C(208)-N(2)-Au(2)	127.1 (3)
S(2)-O(22)	1.426 (4)	C(208)-N(2)-C(207)	120.1 (4)
S(2)-O(23)	1.434 (4)	Au(2)-C(201)-C(206)	127.0 (4)
S(2)-C(219)	1.823 (5)	N(2)-Au(2)-C(213)	175.10 (18)
		C(201)-Au(2)-O(21)	173.21 (16)



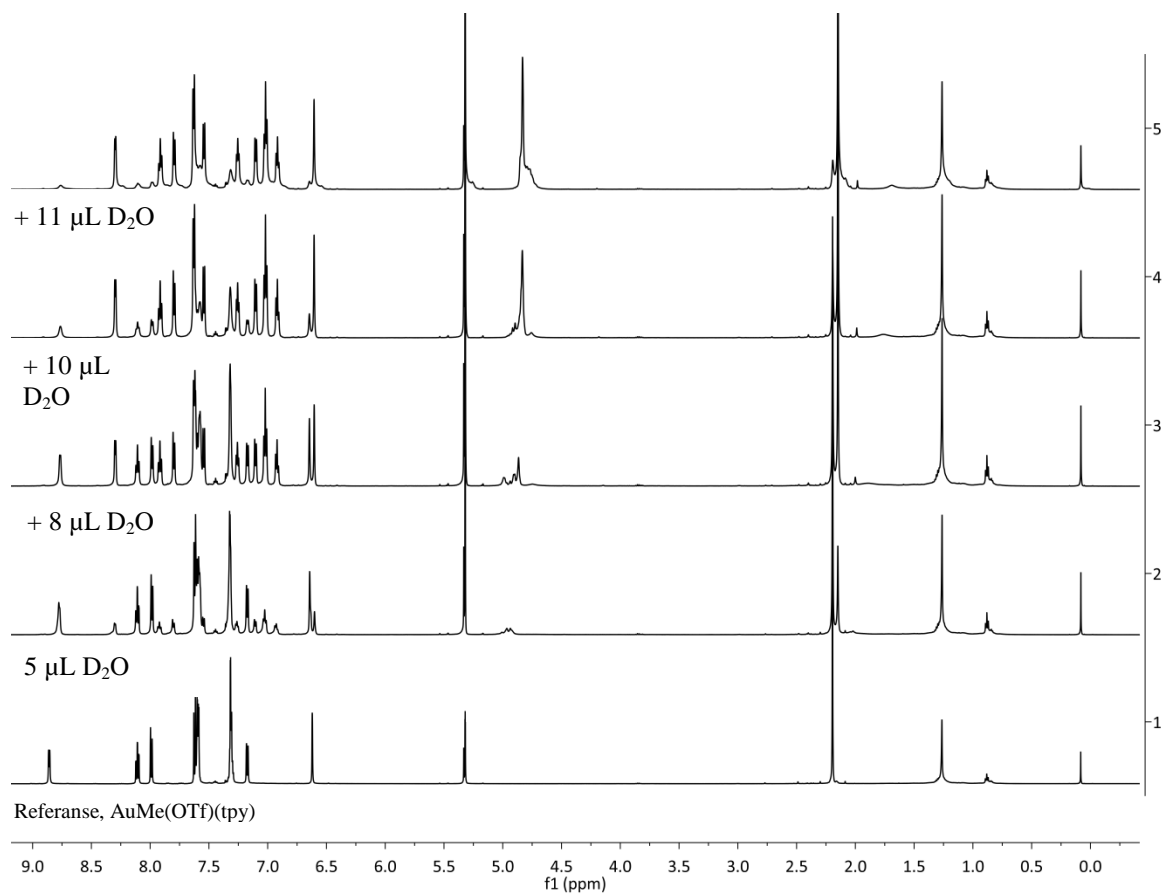
Figur A32: Diamond tegning av  $\text{AuMe}(\text{H}_2\text{O})(\text{tpy})^+\text{OTf}^-$ . Krystallene ble grodd i kjøleskap. Ellipsoider ved 50% sannsynlighet.

**Tabell A5: Krystallografiske data for  $\text{AuMe}(\text{H}_2\text{O})(\text{tpy})^+\text{OTf}^-$ .**

<b>Krystalldata</b>	
Navn	twin4_trial_sq_s
Kjemisk formel	$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{AuF}_3\text{NO}_4\text{S}$
Molar masse	608.35
Form, farge	Nål, fargeløs
Krystalsystem, romgruppe	Triklin, $P_{\bar{1}}$
Temperatur (K)	100
a, b, c (Å)	6.8143 (6), 11.8953 (10), 15.1186 (13)
$\alpha, \beta, \gamma$ (°)	108.814 (2), 101.919 (3), 96.167 (2)
Volum (Å <sup>3</sup> )	1114.78 (17)
Z	2
Tetthet (kalkulert)	1.812 Mg/m <sup>-3</sup>
Strålingstype	Mo K $\alpha$
Bølgelengde	0.71073 Å
Absorpsjonskoeffisient $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	6.74
Krystallstørrelse (mm)	0.21 × 0.16 × 0.12
F(000)	582
<b>Datainnsamling</b>	
Diffraktometer	Fixed-chi goniometer diffraktometer
Absorpsjon korrigering	Multi-scan SADABS V2012/1 (Bruker AXS Inc.)
Ant. målte, uavhengige og observerte [ $I > 2\sigma(I)$ ] refleksjoner	2648, 2648, 2436
$\theta_{\text{max}}, \theta_{\text{min}}$	22.0°, 2.7°
$R_{\text{int}}$	0.000
Indeksområde	$h = -7 \rightarrow 6, k = -12 \rightarrow 11, l = 0 \rightarrow 15$
$T_{\text{max}}, T_{\text{min}}$	0.511, 0.339
$(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$ (Å <sup>-1</sup> )	0.526
<b>Raffinering</b>	
Raffinering	Raffinert med hensyn på $F^2$
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.067, 0.237, 1.16
Ant. refleksjoner	2648
Ant. parametere	263
Ant. begrensninger under raffinering	174
H-atom behandling	H-atom parametere begrenset under raffinering
Hydrogenplassering	Bestemt av nærliggende atomer
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å <sup>-3</sup> )	3.01, -2.91
Ènkrystall røntgendiffraksjon ble utført av Sigurd Øien-Ødegaard.	

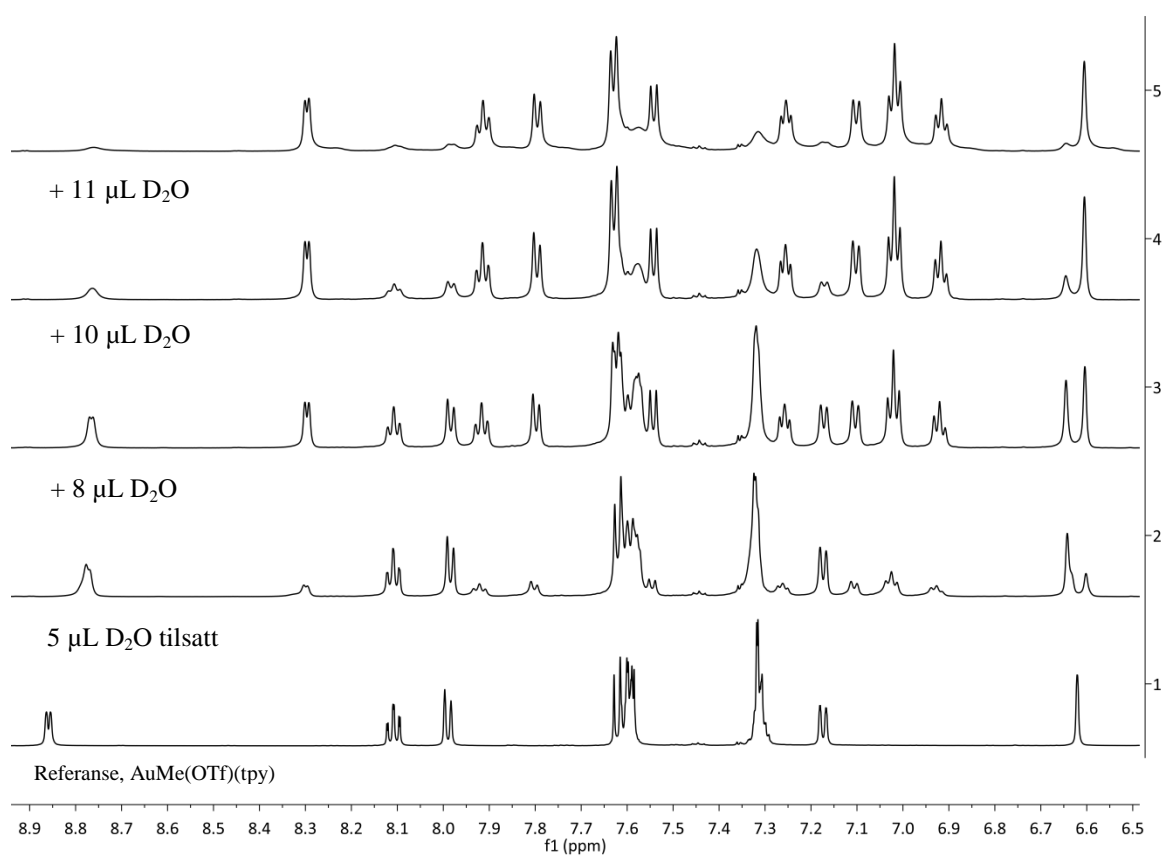
**Tabell A6: Utvalgte bindingslengder og bindingsvinkler for AuMe(H<sub>2</sub>O)(tpy)<sup>+</sup>OTf<sup>-</sup>.**

<b>Binding</b>	<b>Bindingslengde (Å)</b>	<b>Binding</b>	<b>Bindingsvinkel (°)</b>
N(5)-Au(01)	2.156 (16)	C(8)-N(5)-Au(01)	111.4 (11)
Au(01)-C(1)	2.02 (2)	N(5)-Au(01)-C(1)	79.3 (8)
Au(01)-O(1)	2.135 (13)	Au(01)-C(1)-C(2)	117.2 (17)
Au(01)-C(13)	2.06 (2)	Au(01)-C(1)-C(7)	122.3 (17)
N(5)-C(8)	1.34 (2)	C(1)-Au(01)-C(13)	97.2 (9)
N(5)-C(9)	1.32 (2)	N(5)-Au(01)-O(1)	93.8 (6)
S(1)-O(2)	1.455 (13)	O(1)-Au(01)-C(13)	89.6 (7)
S(1)-O(3)	1.417 (12)	C(9)-N(5)-Au(01)	125.3 (13)
S(1)-O(4)	1.424 (14)	C(9)-N(5)-C(8)	123.3 (16)
S(1)-C(19)	1.80 (2)	C(13)-Au(01)-N(5)	176.6 (5)
		C(1)-Au(01)-O(1)	173.1 (7)



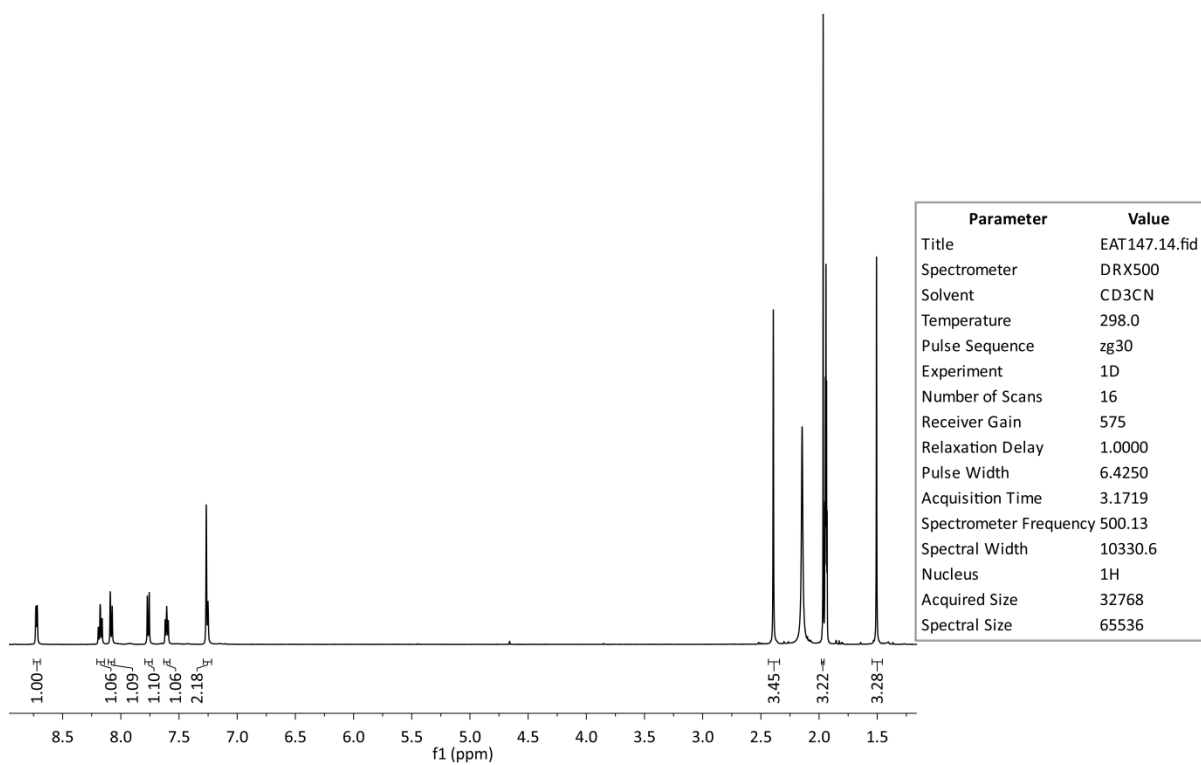
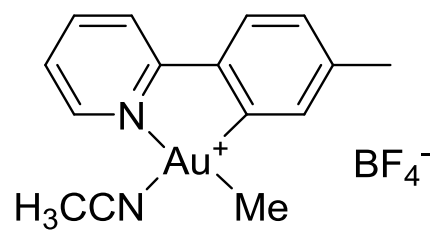
**Figur A33:**  $^1\text{H}$ -NMR-spekter av forbindelse 10 med tilsatt  $\text{D}_2\text{O}$ . Figurtekst er under hver respektive graf for å lette lesbarheten.



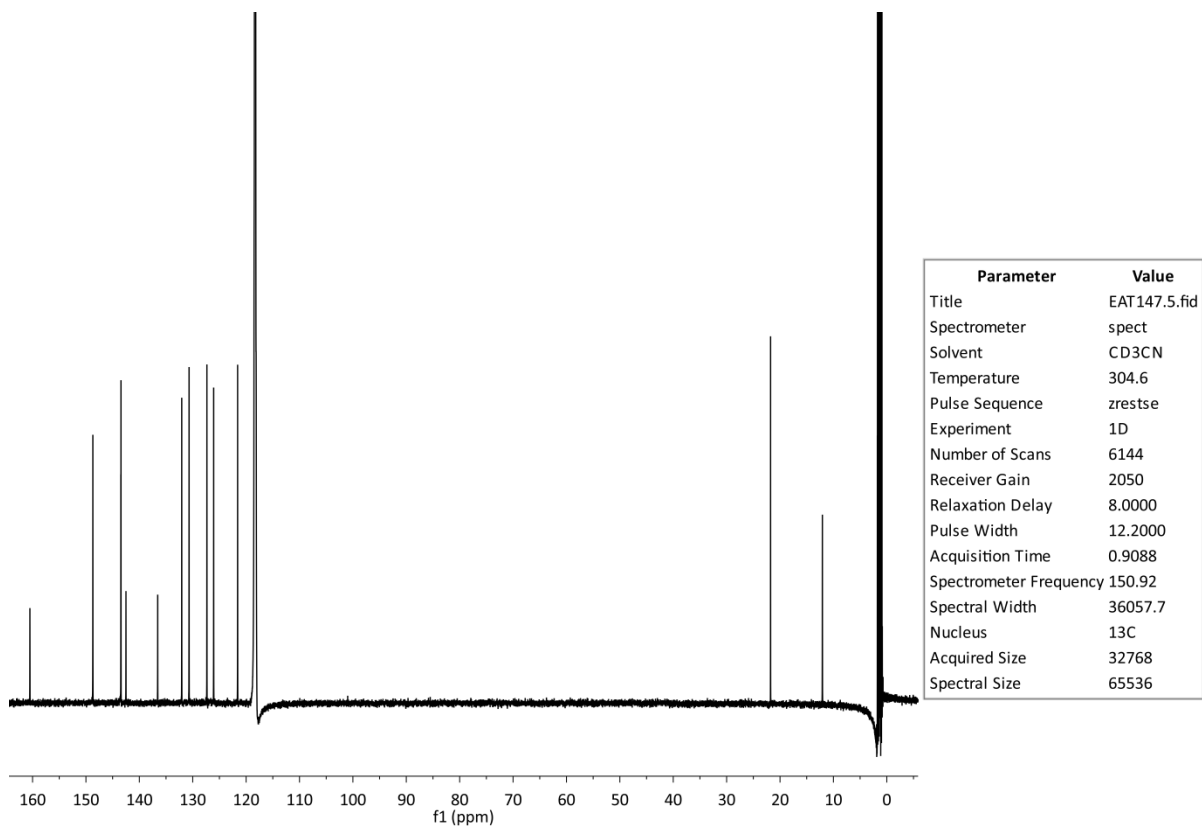


**Figur A34:**  $^1\text{H}$ -NMR-spekter av forbindelse 10 med tilsatt  $\text{D}_2\text{O}$ , utsnitt av atomområdet. Figurtekst er under hver respektive graf for å lette lesbarheten.

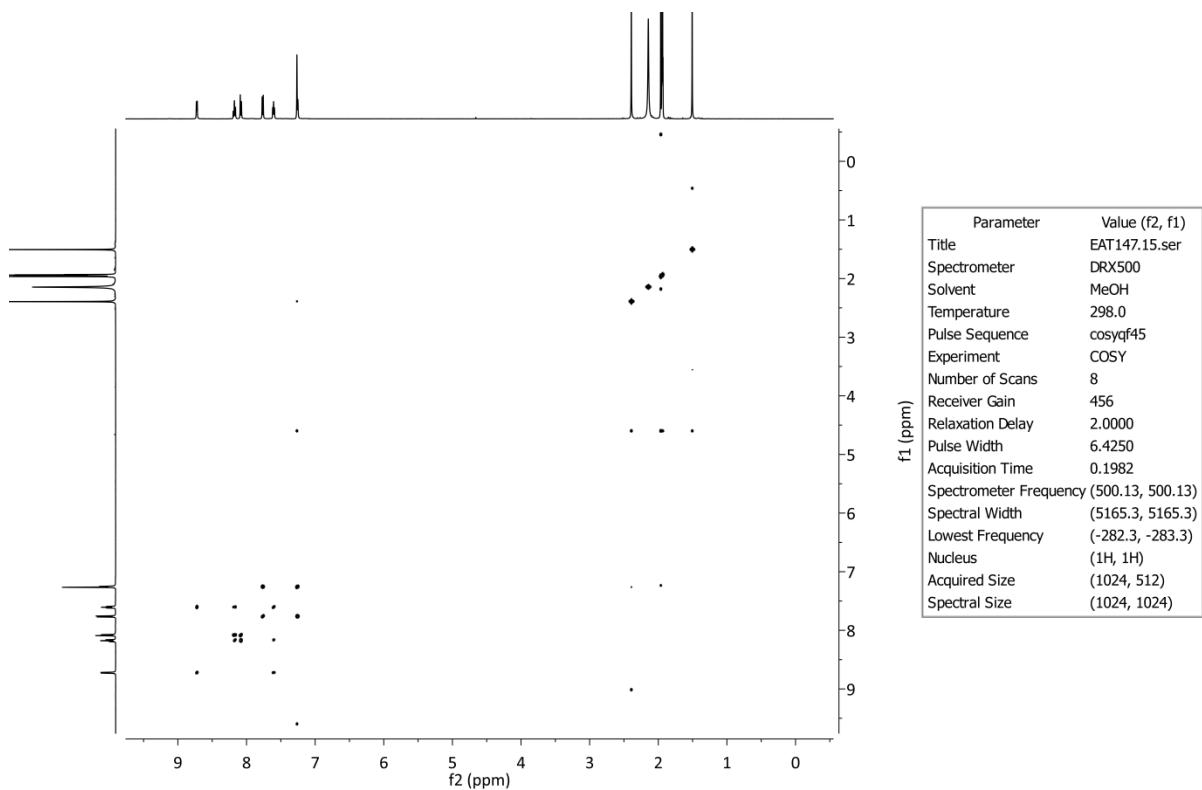
## Forbindelse 11a



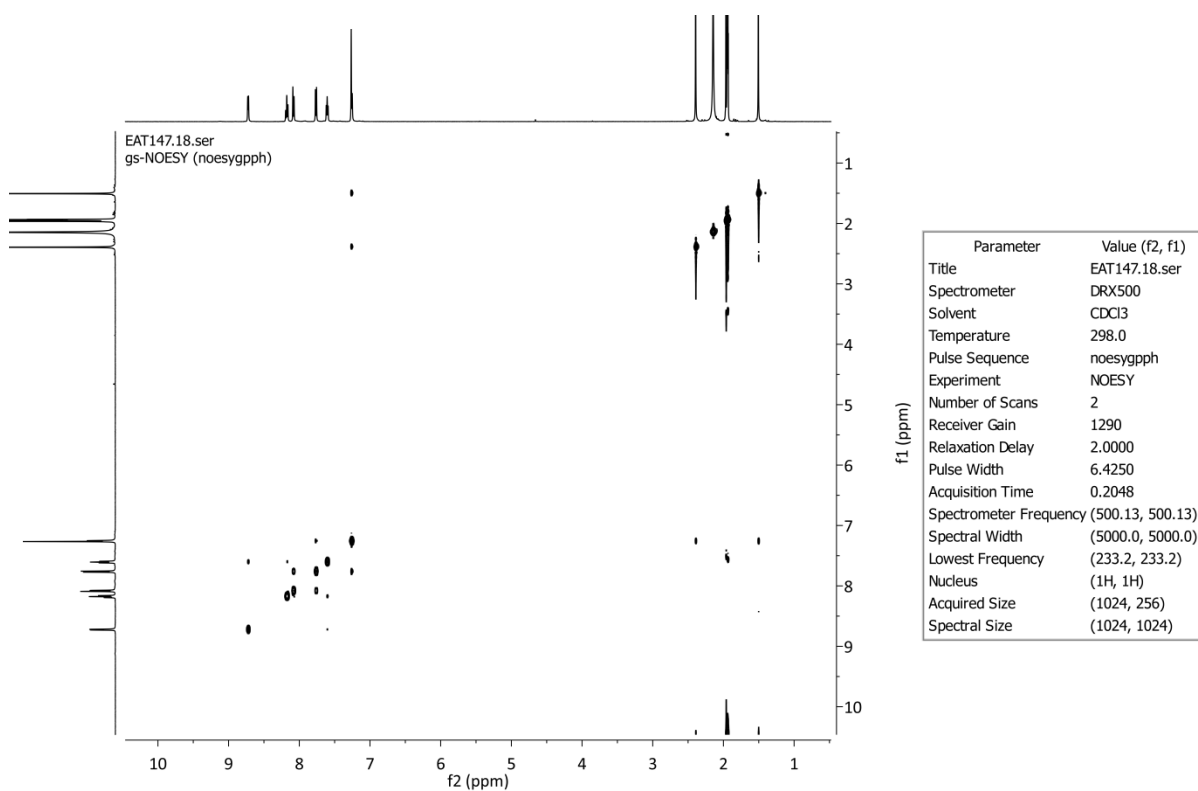
Figur A35:  $^1\text{H}$ -NMR-spekter av forbindelse 11a.



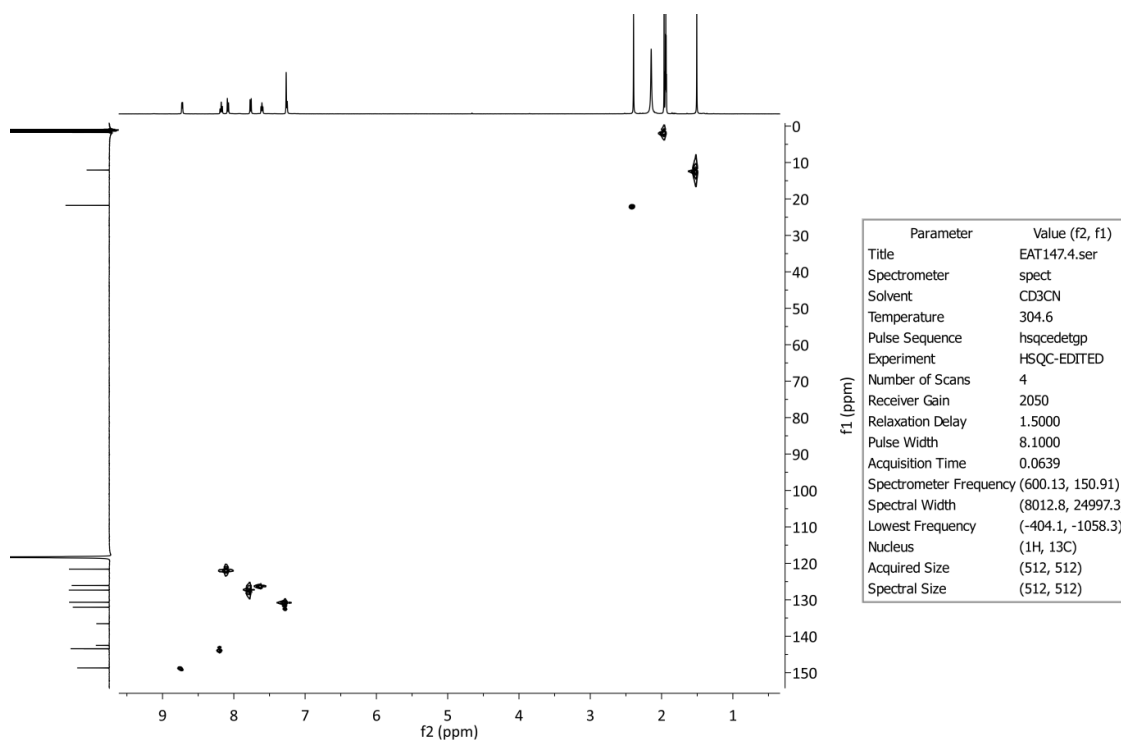
Figur A36:  $^{13}\text{C}$ -NMR-spekter av forbindelse 11a. d1 = 8 s og ns = 6144 ble benyttet.



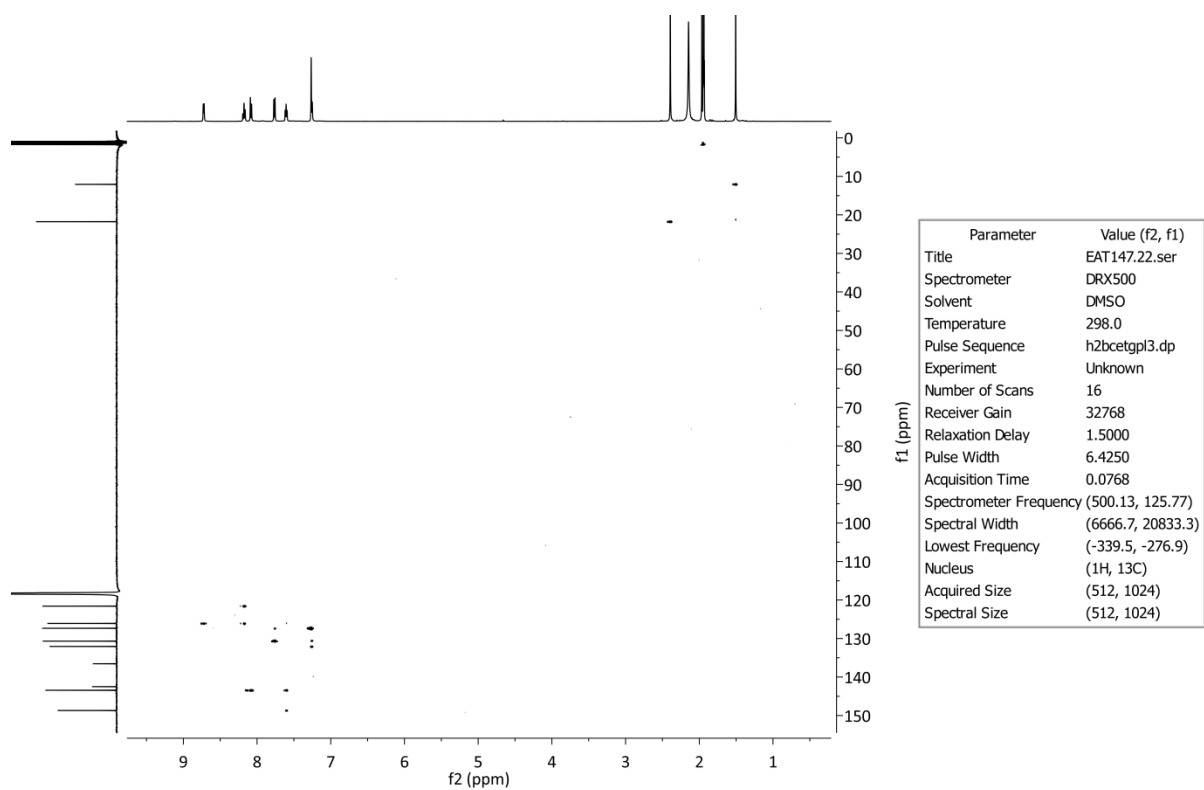
Figur A37: COSY-spekter av forbindelse 11a.



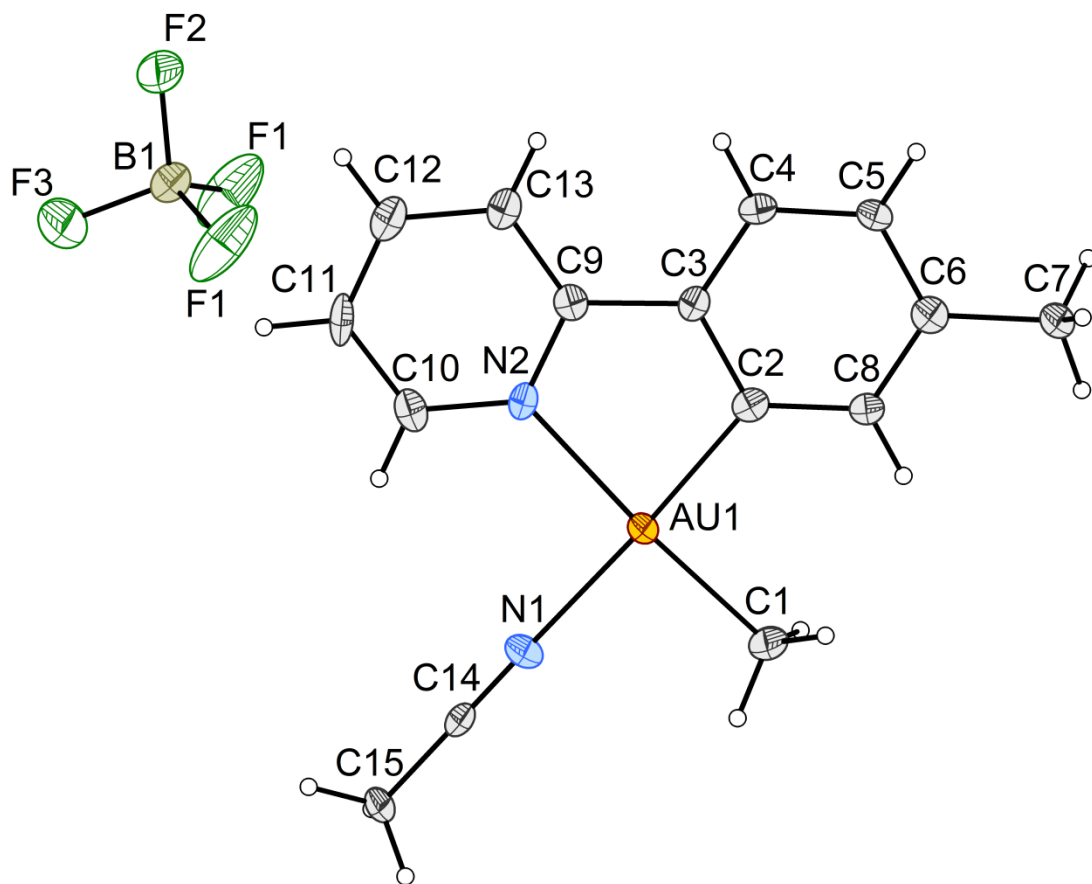
Figur A38: NOESY-spekter av forbindelse 11a. d8 = 2.7 s.



Figur A39: HSQC-spekter av forbindelse 11a.



**Figur A40: H2BC-spekter av forbindelse 11a.**



Figur A41: Diamond tegning av forbindelse 11a. Ellipsoider ved 50% sannsynlighet.

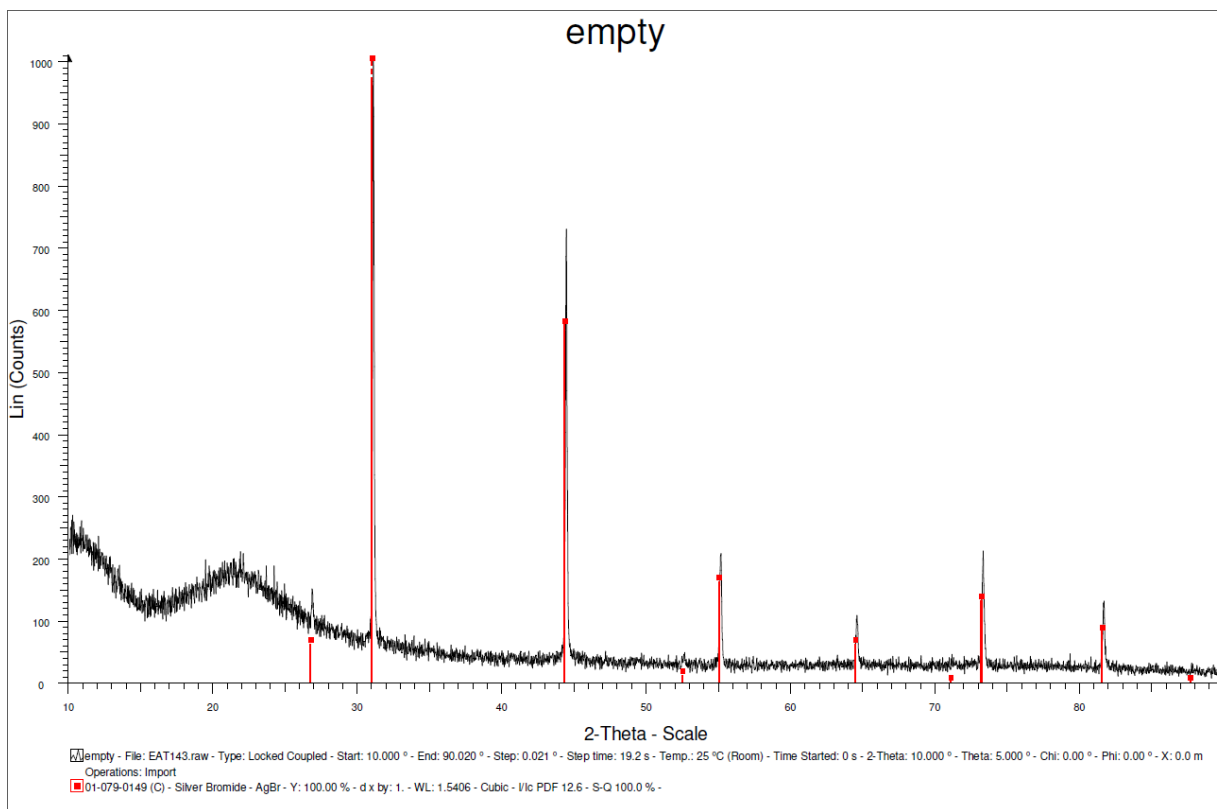
**Tabell A7: Krystallografiske data for forbindelse 11a.**

<b>Krystalldata</b>	
Navn	EAT-156-p1_b
Kjemisk formel	$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{AuN}_2^+\cdot\text{BF}_4^-$
Molar masse	508.07
Form, farge	Nål, fargeløs
Krystalsystem, romgruppe	Monoklin, $P12_1/m1$
Temperatur (K)	100
a, b, c (Å)	10.2527 (5), 6.6903 (3), 12.3307 (6)
$\alpha, \beta, \gamma$ (°)	90, 109.737 (2), 90
Volum (Å <sup>3</sup> )	796.12 (7)
Z	2
Tetthet (kalkulert)	2.119 Mg/m <sup>-3</sup>
Strålingstype	Mo K $\alpha$
Bølgelengde	0.71073 Å
Absorpsjonskoeffisient $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	9.28
Krystallstørrelse (mm)	0.30 × 0.04 × 0.02
F(000)	480
<b>Datainnsamling</b>	
Diffraktometer	Fixed-chi goniometer diffraktometer
Absorpsjon korrigering	Multi-scan SADABS V2012/1 (Bruker AXS Inc.)
Ant. målte, uavhengige og observerte [ $I > 2\sigma(I)$ ] refleksjoner	12713, 1786, 1751
$\theta_{\text{max}}, \theta_{\text{min}}$	26.5°, 2.1°
$R_{\text{int}}$	0.038
Indeksområde	$h = -12 \rightarrow 12, k = -8 \rightarrow 8, l = -15 \rightarrow 15$
$T_{\text{max}}, T_{\text{min}}$ ( $\sin \theta/\lambda$ ) <sub>max</sub> (Å <sup>-1</sup> )	0.745, 0.442 0.627
<b>Raffinering</b>	
Raffinering	Raffinert med hensyn på $F^2$
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.022, 0.047, 1.32
Ant. refleksjoner	1786
Ant. parametere	139
Ant. begrensninger under raffinering	0
H-atom behandling	H-atom parametere begrenset under raffinering
Hydrogenplassering	Bestemt av nærliggende atomer
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å <sup>-3</sup> )	1.13, -0.72
Ènkrystall røntgendiffraksjon ble utført av Sigurd Øien-Ødegaard.	

**Tabell A8: Utvalgte bindingslengder og bindingsvinkler for kompleks 11a.**

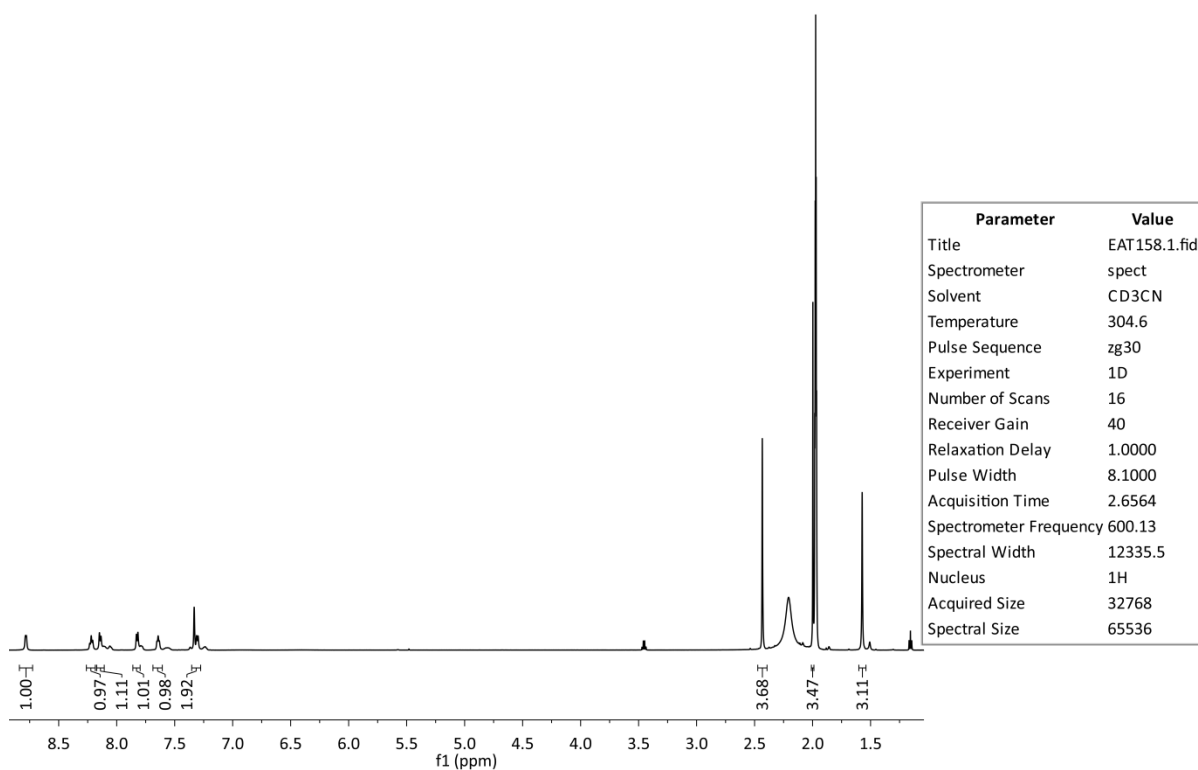
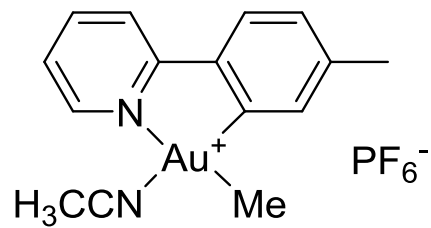
<b>Binding</b>	<b>Bindingslengde (Å)</b>	<b>Binding</b>	<b>Bindingsvinkel (°)</b>
N(2)-Au(1)	2.113 (4)	C(9)-N(2)-Au(1)	112.8 (3)
Au(1)-C(2)	2.003 (5)	N(2)-Au(1)-C(2)	82.1 (2)
Au(1)-N(1)	2.089 (4)	Au(1)-C(2)-C(3)	112.0 (4)
Au(1)-C(1)	2.048 (6)	C(2)-Au(1)-C(1)	93.6 (2)
N(1)-C(14)	1.144 (7)	N(2)-Au(1)-N(1)	94.85 (18)
C(15)-C(14)	1.428 (7)	N(1)-Au(1)-C(1)	89.4 (2)
N(2)-C(10)	1.341 (7)	C(10)-N(2)-Au(1)	127.0 (4)
N(2)-C(9)	1.351 (7)	C(10)-N(2)-C(9)	120.2 (5)
		Au(1)-C(2)-C(8)	128.2 (4)
		C(1)-Au(1)-N(2)	175.8 (2)
		C(2)-Au(1)-N(1)	177.0 (2)





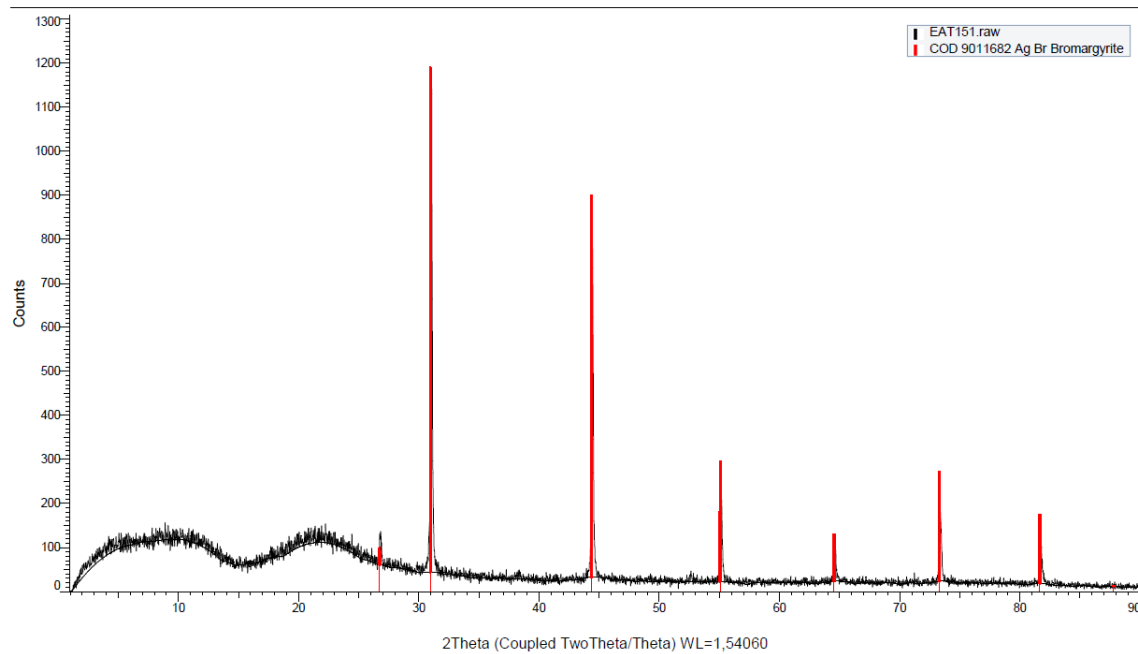
**Figur A42: Pulverdiffraktogram av AgBr dannet i syntesen av forbindelse 11a.**

## Forbindelse 11b



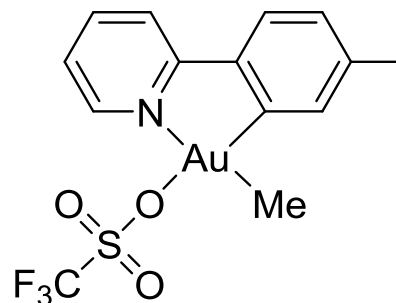
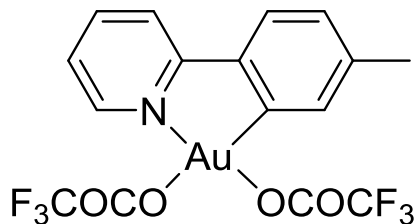
Figur A43: <sup>1</sup>H-NMR-spekter av forbindelse 11b.

(Coupled TwoTheta/Theta)



**Figur A44: Pulverdiffraktogram av AgBr dannet i syntesen av forbindelse 11b.**

## Katalytisk testing av $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$ (6a) og $\text{AuMe}(\text{OTf})(\text{tpy})$ (9)

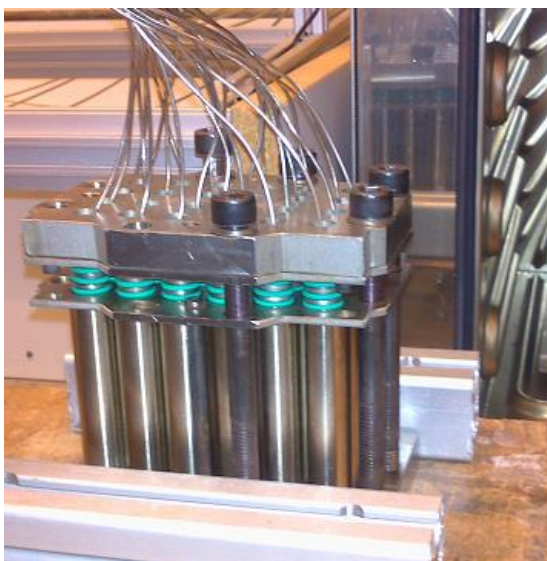


Tabell A9: Oversikt over standardløsningene

Standard-løsninger	Gullkompleks	Mengde	H <sub>2</sub> O	Løsningsmiddel
1	$\text{AuMe}(\text{OTf})(\text{tpy})$	31.2 mg	10.75 µL	Trifluoretanol
2	$\text{AuMe}(\text{OTf})(\text{tpy})$	33.2 mg	10.75 µL	Nitrometan
3	$\text{AuMe}(\text{OTf})(\text{tpy})$	31.2 mg	10.75 µL	Aceton
4	$\text{AuMe}(\text{OTf})(\text{tpy})$	32.9 mg	10.75 µL	Metanol
5	$\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$	35.6 mg	10.75 µL	Trifluoretanol
6	$\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$	36.5 mg	10.75 µL	Metanol

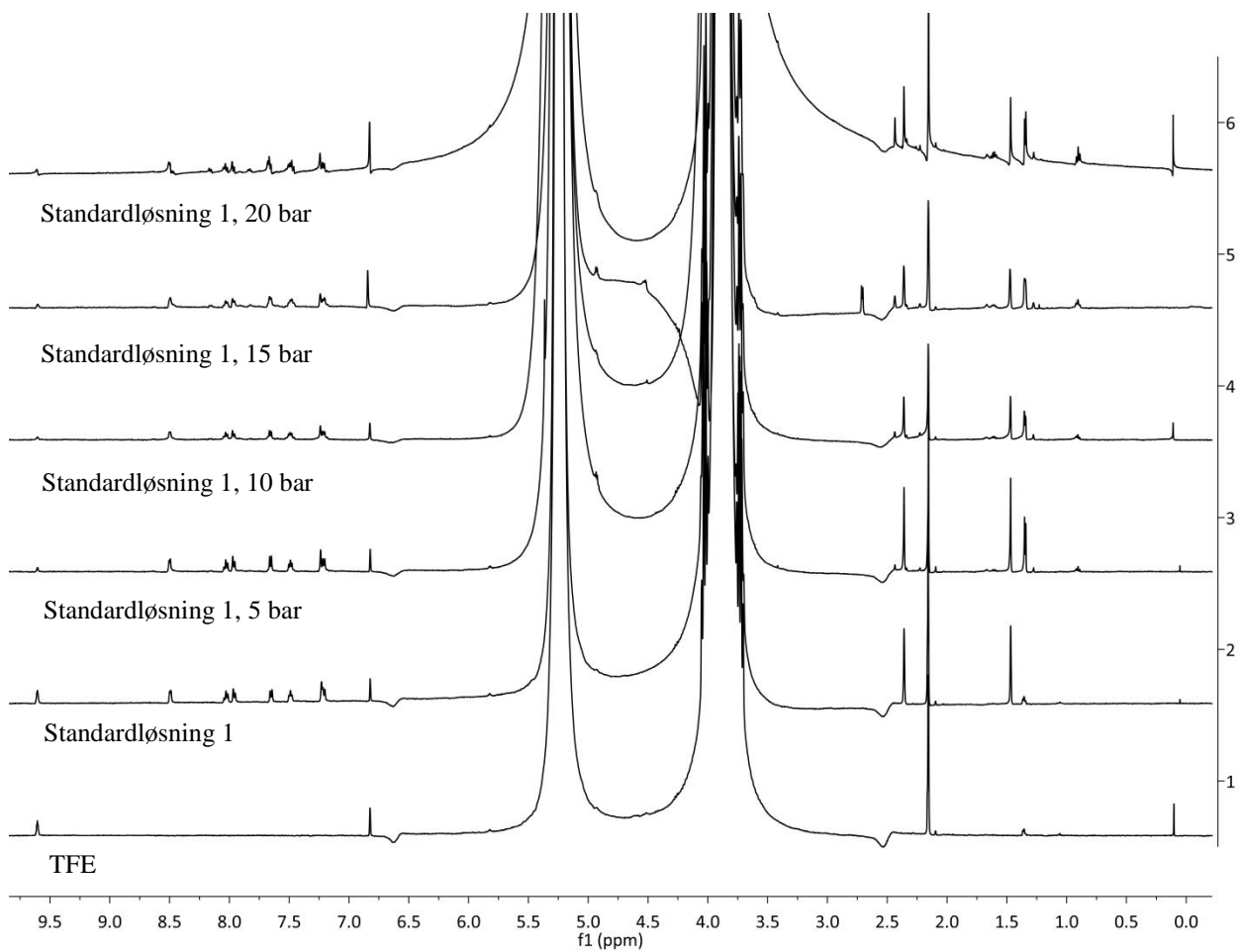
Tabell A10: Oversikt over reaktoren

Trykk	Standardløsninger					
5 bar (A)	A1	A2	A3	A4	A5	A6
10 bar (B)	B1	B2	B3	B4	B5	B6
15 bar (C)	C1	C2	C3	C4	C5	C6
20 bar (D)	D1	D2	D3	D4	D5	D6

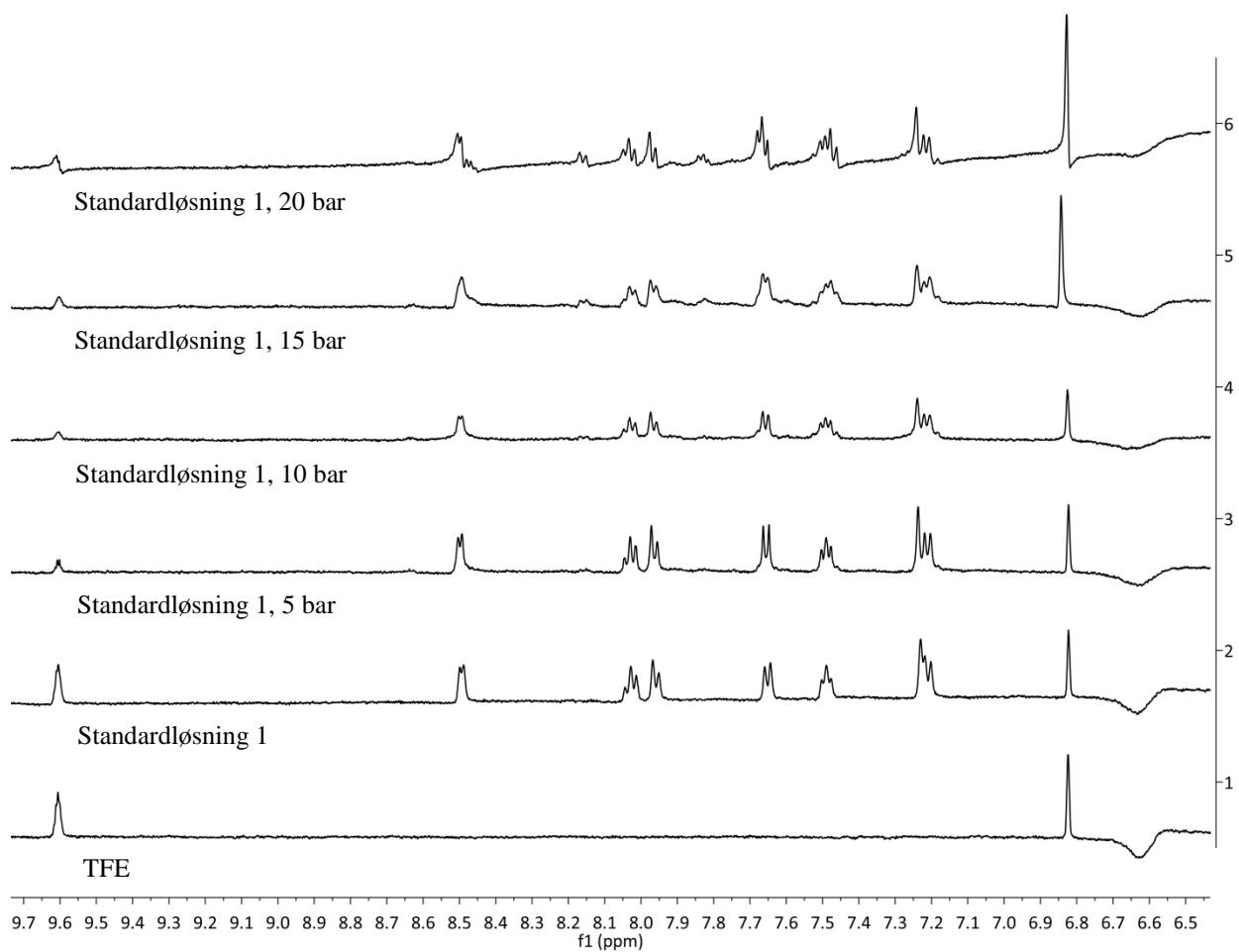


**Figur A45: Bilder av reaktoren.**

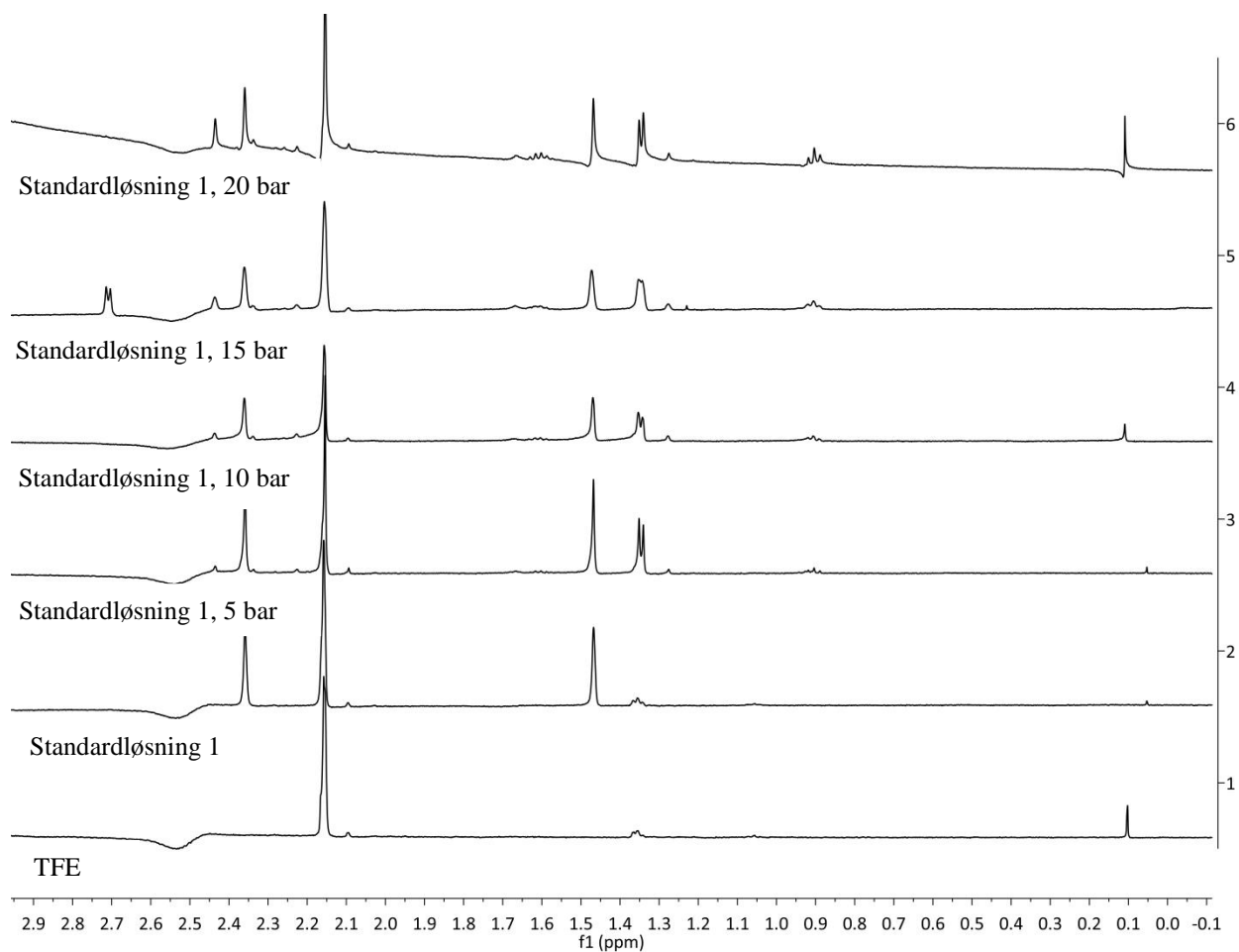
Alle spektrene ble tatt opp ved 500 MHz.  $D1 = 1$  s,  $ns = 16$ . Et kapillærrør med  $C_6D_6$  ble brukt til locking.



**Figur A46:**  $^1\text{H}$ -NMR-spekter av TFE, standardløsning 1 ( $\text{AuMe}(\text{OTf})(\text{tpy})$ ) i trifluoretanol) samt A1, B1, C1 og D1. Spekteret er kalibrert til 3.88 ppm (TFE). Figurtekst er under hver respektive graf for å lette lesbarheten.

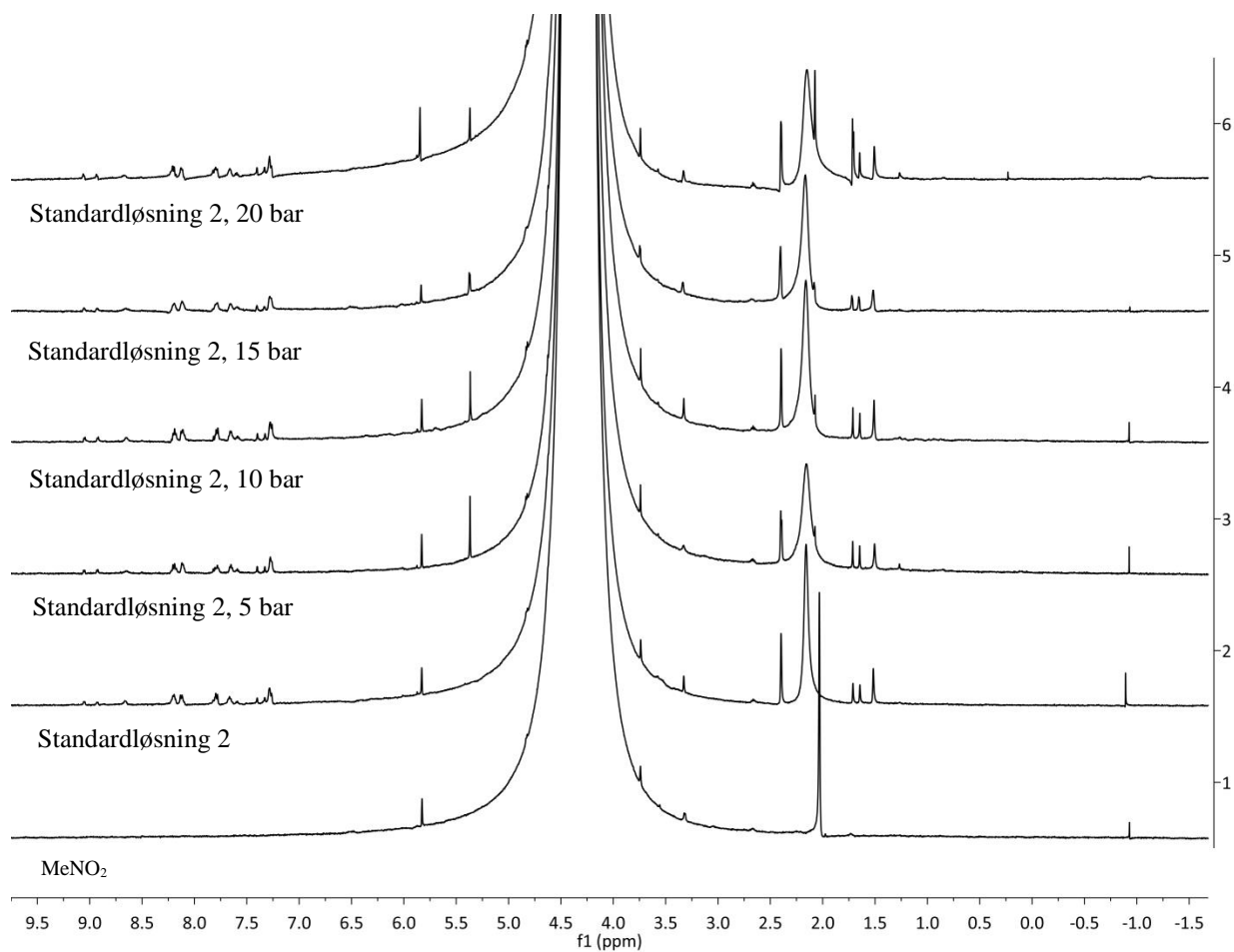


**Figur A47:**  $^1\text{H}$ -NMR-spekter av TFE, standardløsning 1 ( $\text{AuMe}(\text{OTf})(\text{tpy})$ ) i trifluoretanol) samt A1, B1, C1 og D1, utsnitt av aromatområdet. Figurtekst er under hver respektive graf for å lette lesbarheten.

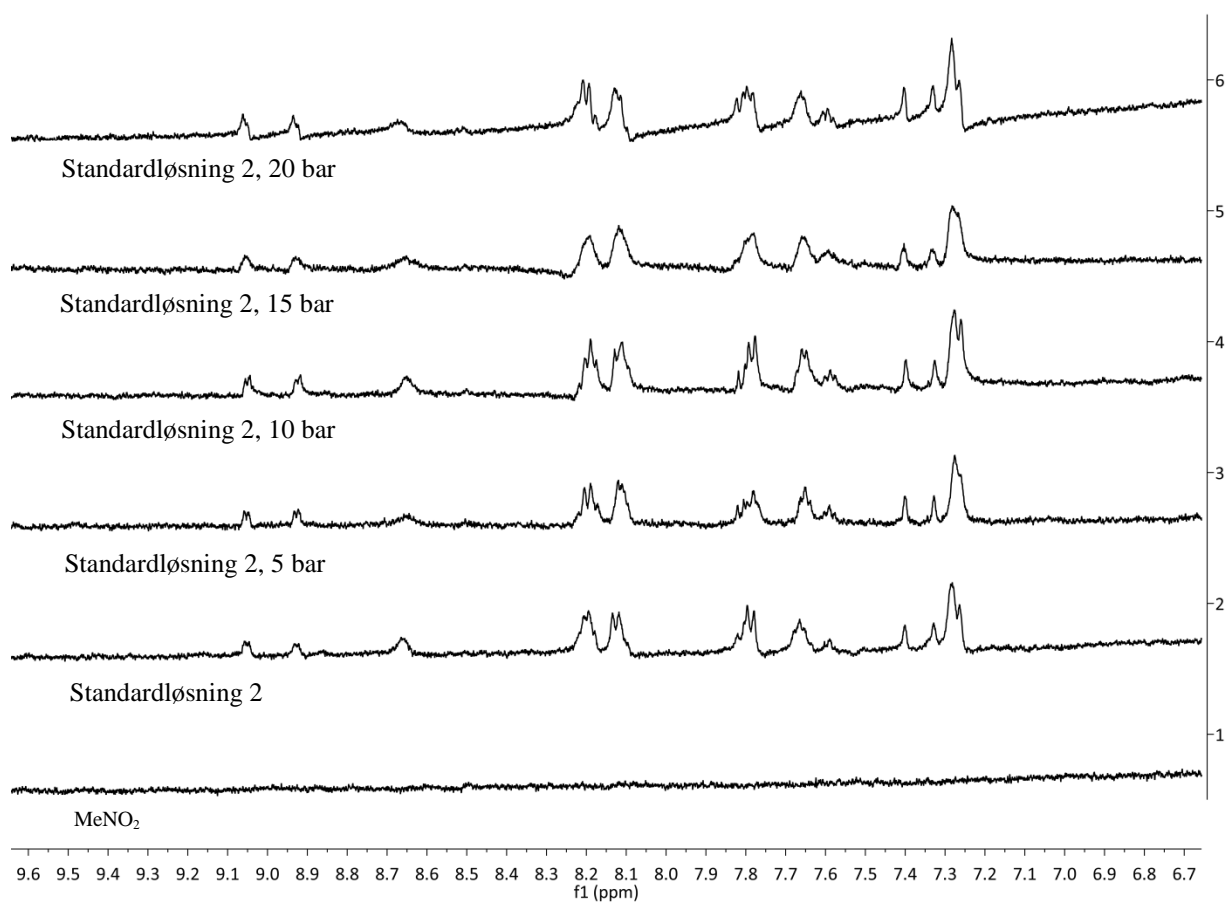


**Figur A48:**  $^1\text{H}$ -NMR-spekter av TFE, standardløsning 1 ( $\text{AuMe}(\text{OTf})(\text{tpy})$ ) i trifluoretanol) samt A1, B1, C1 og D1, utsnitt av alifatområdet. Figurtekst er under hver respektive graf for å lette lesbarheten.

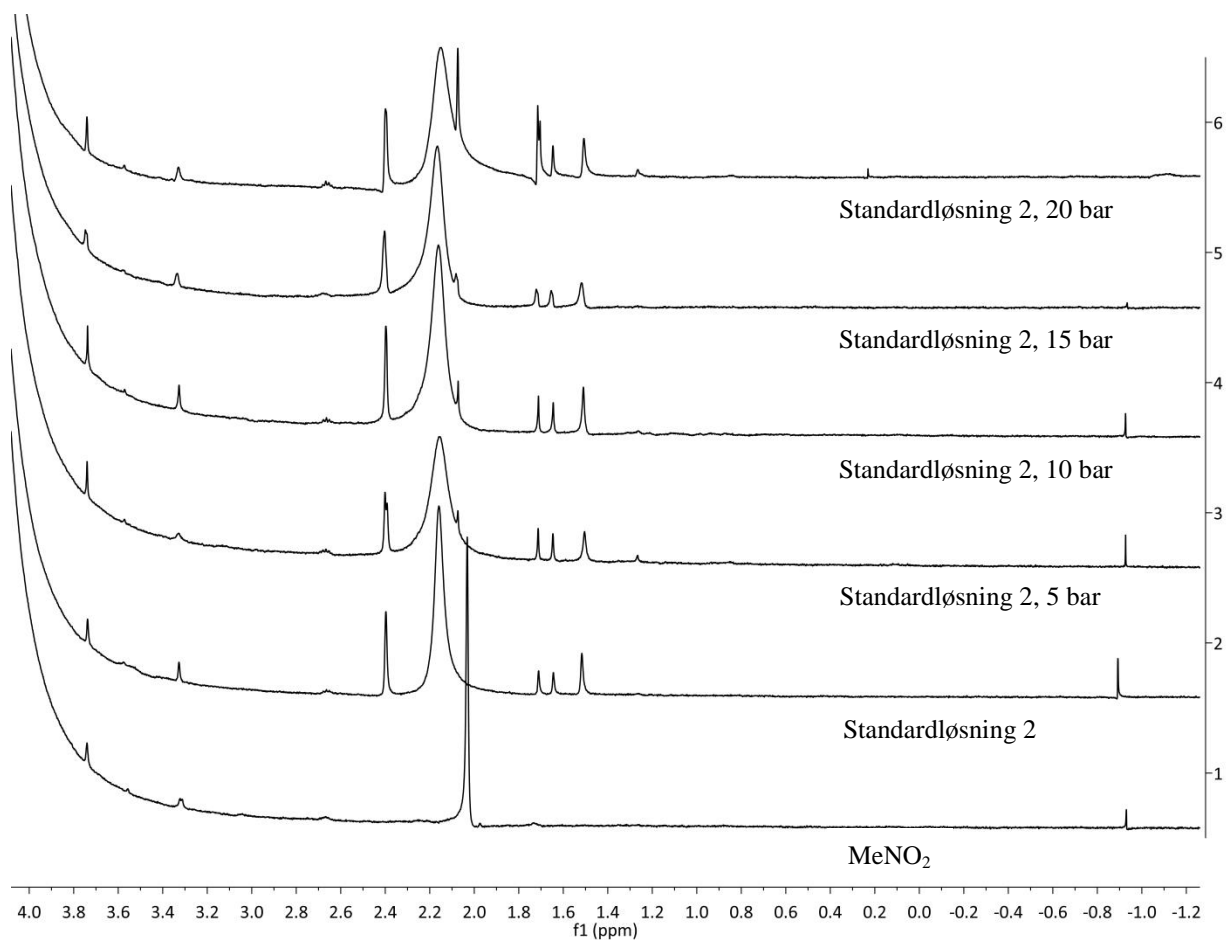




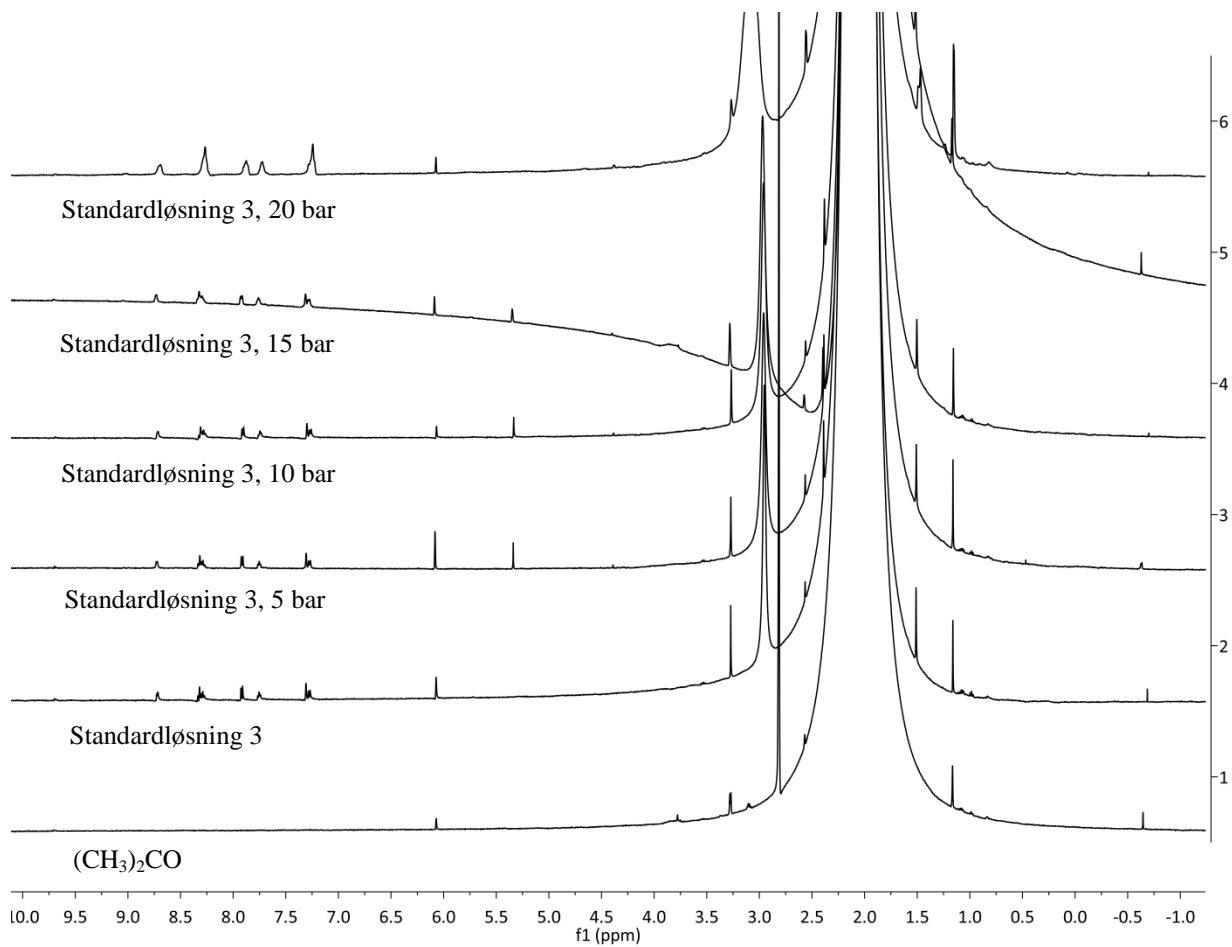
**Figur A49:**  $^1\text{H}$ -NMR-spekter av MeNO<sub>2</sub>, standardløsning 2 (AuMe(OTf)(tpy) i nitrometan) samt A2, B2, C2, og D2. Spekteret er kalibrert til 4.33 ppm (MeNO<sub>2</sub>). Figurtekst er under hver respektive graf for å lette lesbarheten.



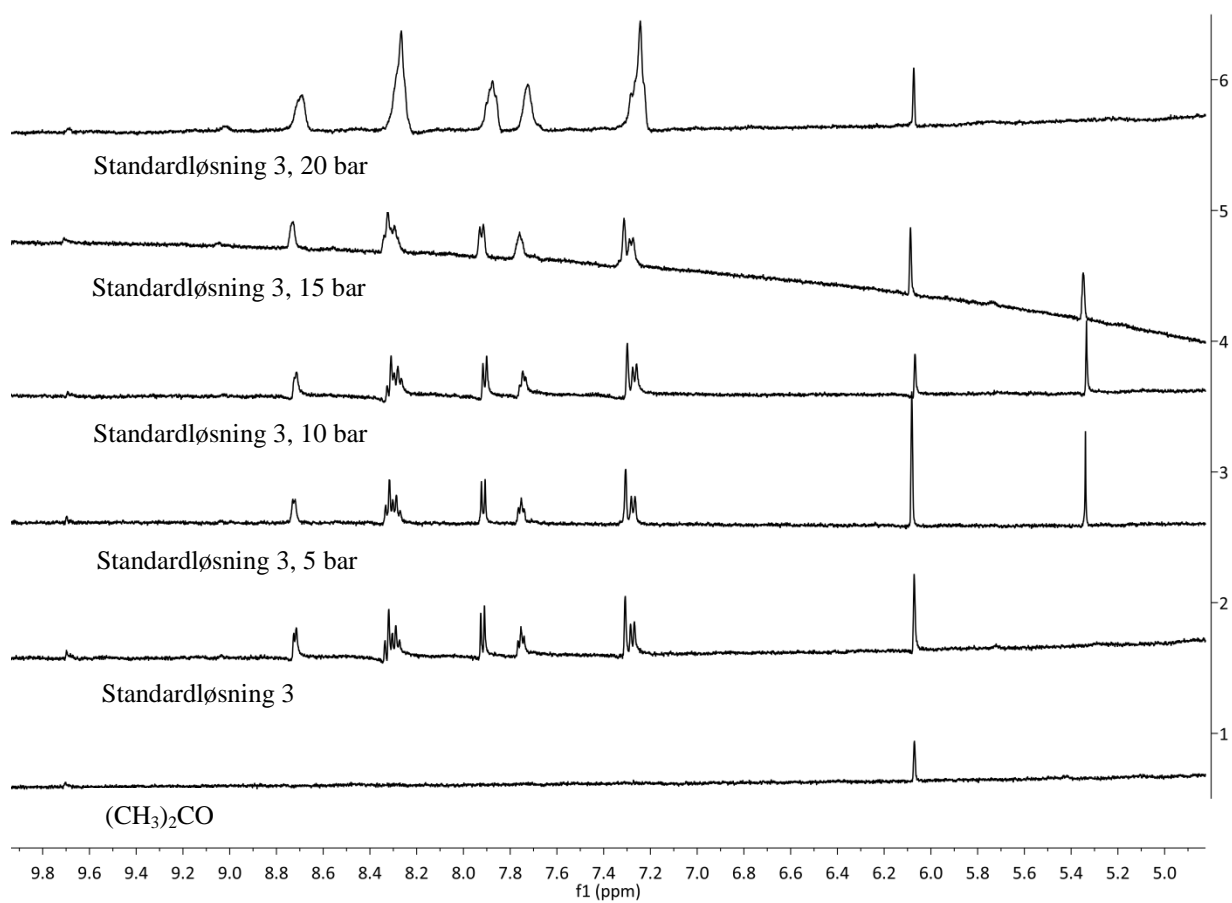
**Figur A50:**  $^1\text{H}$ -NMR-spekter av MeNO<sub>2</sub>, standardløsning 2 (AuMe(OTf)(tpy) i nitrometan) samt A2, B2, C2, og D2, utsnitt av aromatområdet. Figurtekst er under hver respektive graf for å lette lesbarheten.



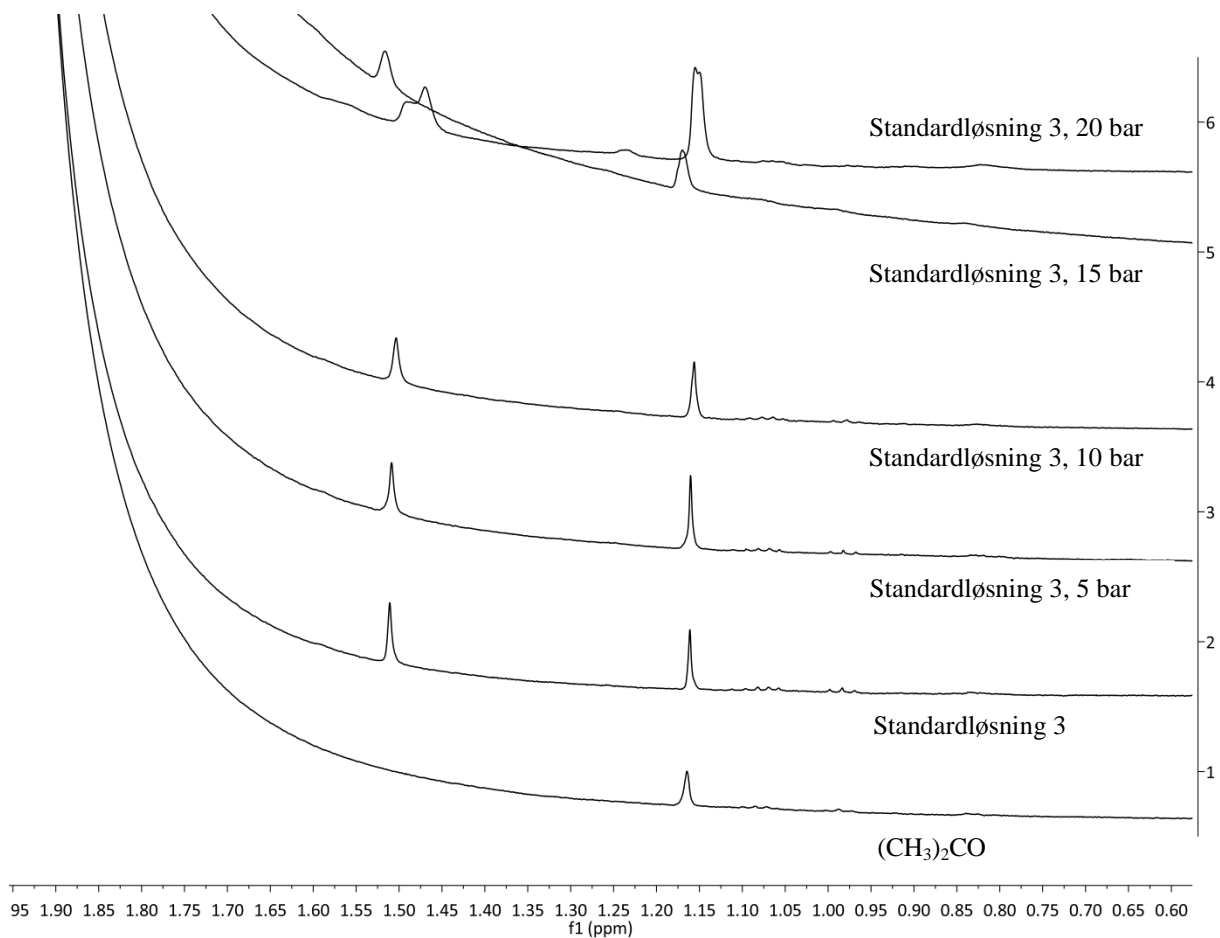
**Figur A51:**  $^1\text{H}$ -NMR-spekter av  $\text{MeNO}_2$ , standardløsning 2 ( $\text{AuMe}(\text{OTf})(\text{tpy})$  i nitrometan) samt A2, B2, C2, og D2, utsnitt av alifatområdet. Figurtekst er under hver respektive graf for å lette lesbarheten.



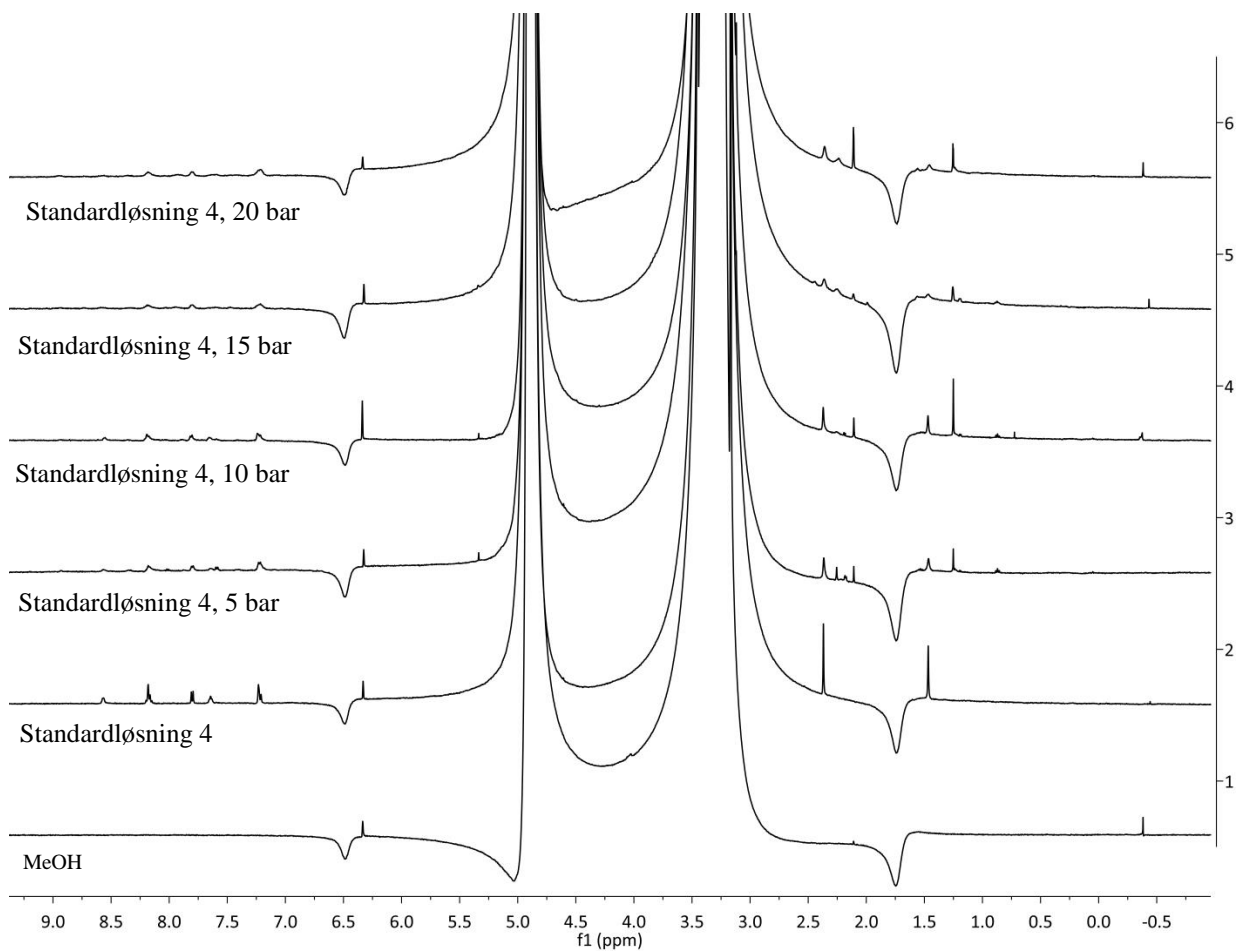
**Figur A52:**  $^1\text{H}$ -NMR-spekter av aceton, standardløsning 3 ( $\text{AuMe}(\text{OTf})(\text{tpy})$  i aceton) samt A3, B3, C3 og D3. Spekteret er kalibrert til 2.05 ppm ( $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ). Blandingen ved 20 bar ventilerte i løpet av reaksjonstiden. Figurtekst er under hver respektive graf for å lette lesbarheten.



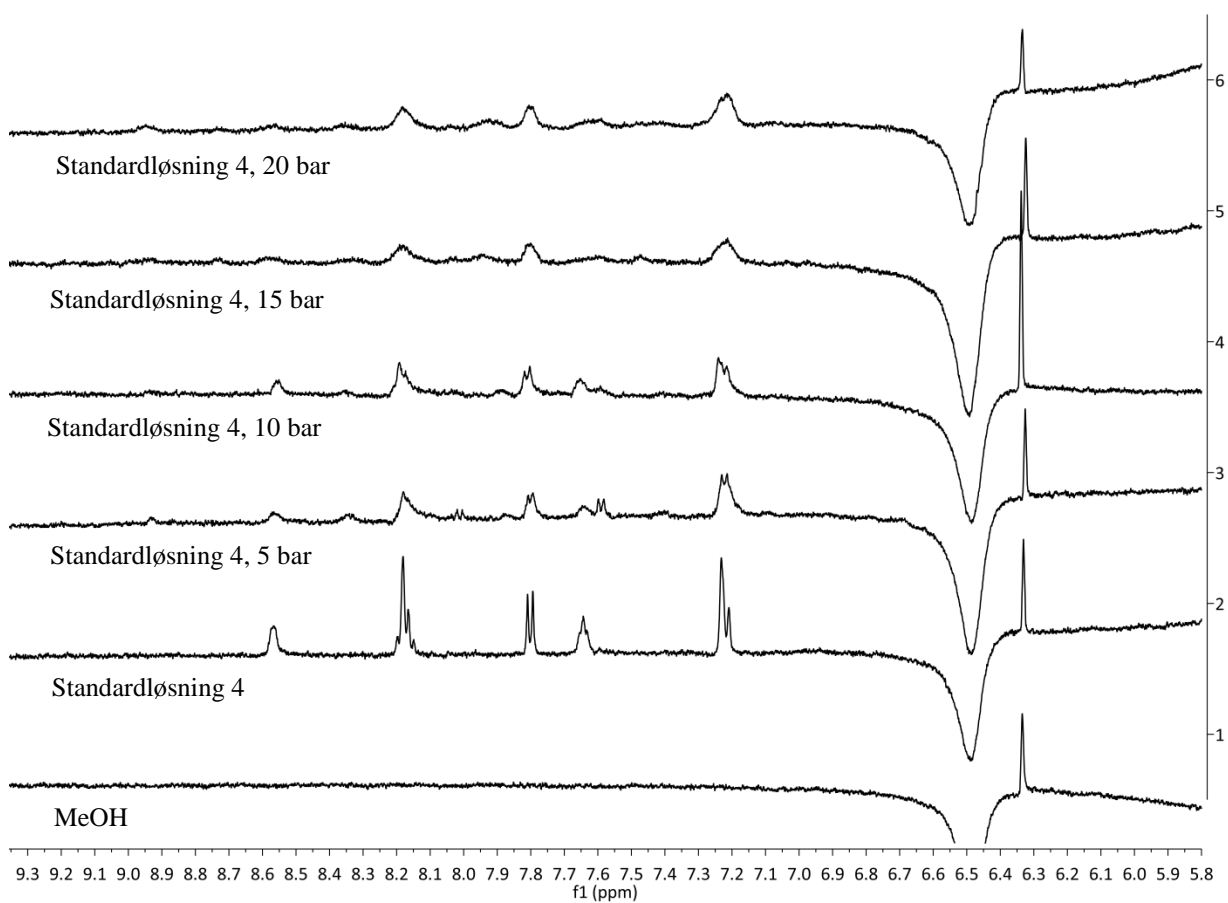
**Figur A53:**  $^1\text{H}$ -NMR-spekter av aceton, standardløsning 3 ( $\text{AuMe}(\text{OTf})(\text{tpy})$  i aceton) samt A3, B3, C3 og D3, utsnitt av aromatområdet. Figurtekst er under hver respektive graf for å lette lesbarheten.



**Figur A54:**  $^1\text{H}$ -NMR-spekter av aceton, standardløsning 3 ( $\text{AuMe}(\text{OTf})(\text{tpy})$  i aceton) samt A3, B3, C3 og D3, utsnitt av alifatområdet. Figurtekst er under hver respektive graf, unntatt for den øverste grafen, for å lette lesbarheten.

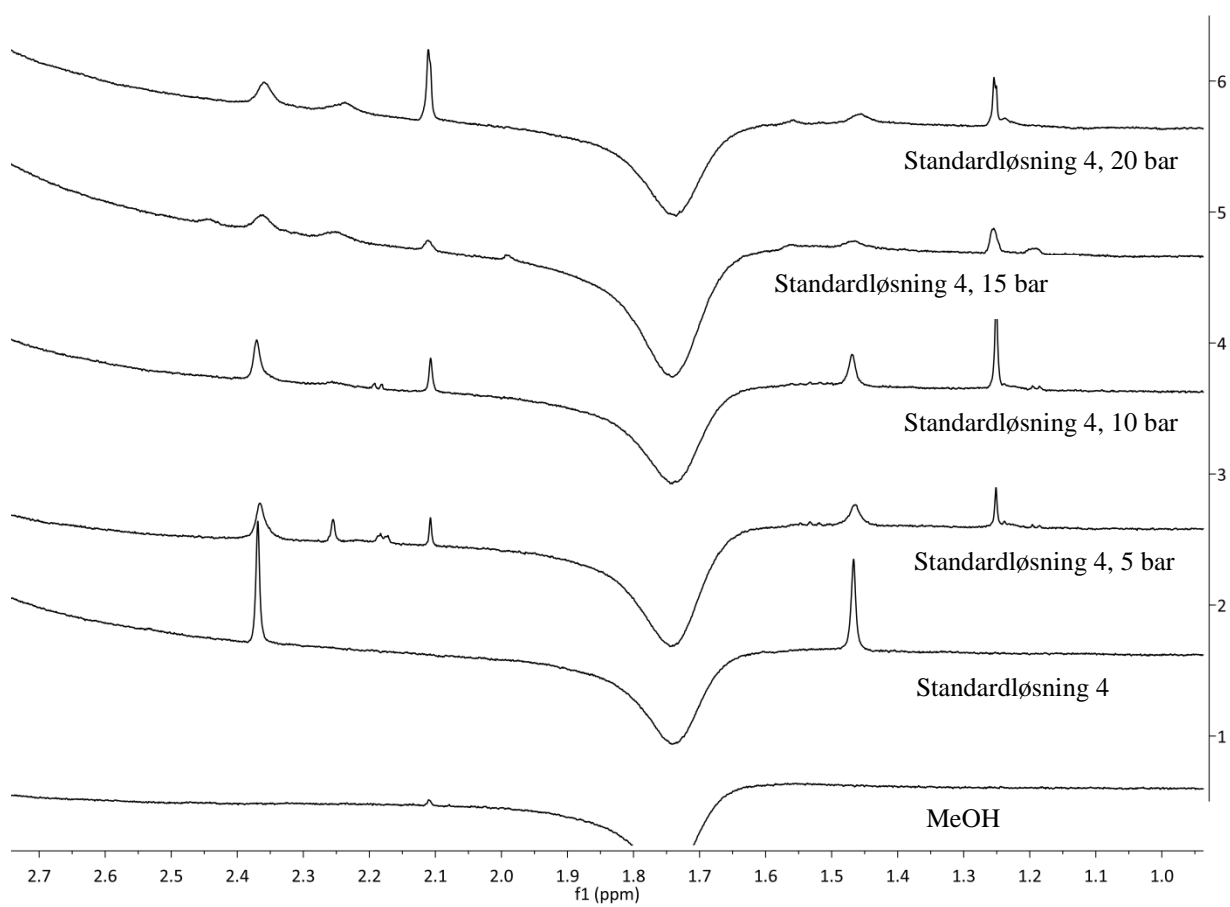


**Figur A55:**  $^1\text{H}$ -NMR-spekter av metanol, standardløsning 4 ( $\text{AuMe}(\text{OTf})(\text{tpy})$ ) i metanol) samt A4, B4, C4 og D4. Spekteret er kalibrert til 3.31 ppm (MeOH). Blandingen ved 20 bar ventilerte i løpet av reaksjonstiden. Figurtekst er under hver respektive graf for å lette lesbarheten.

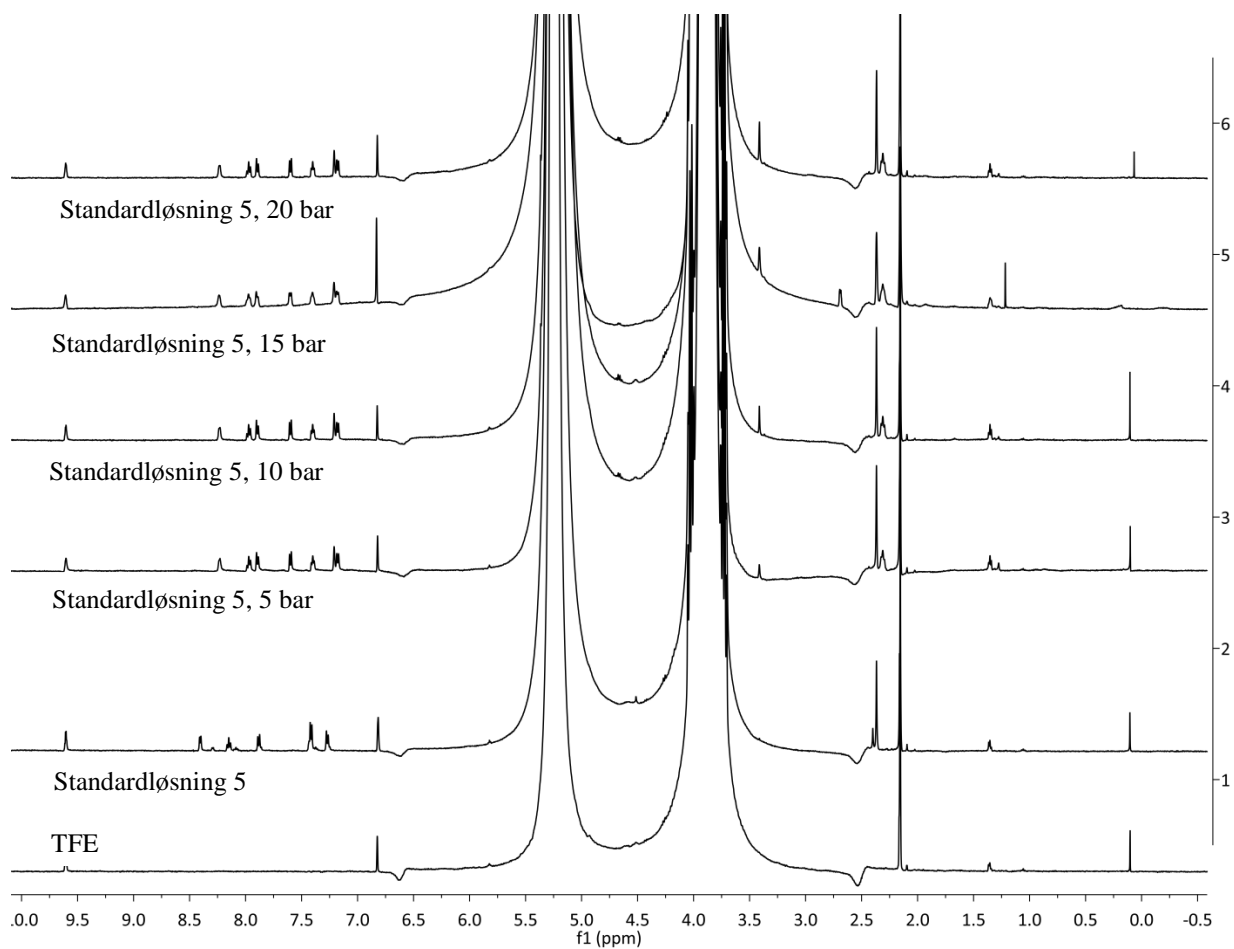


**Figur A56:**  $^1\text{H}$ -NMR-spekter av metanol, standardløsning 4 ( $\text{AuMe}(\text{OTf})(\text{tpy})$  i metanol) samt A4, B4, C4 og D4., utsnitt av aromatområdet. Figurtekst er under hver respektive graf for å lette lesbarheten.

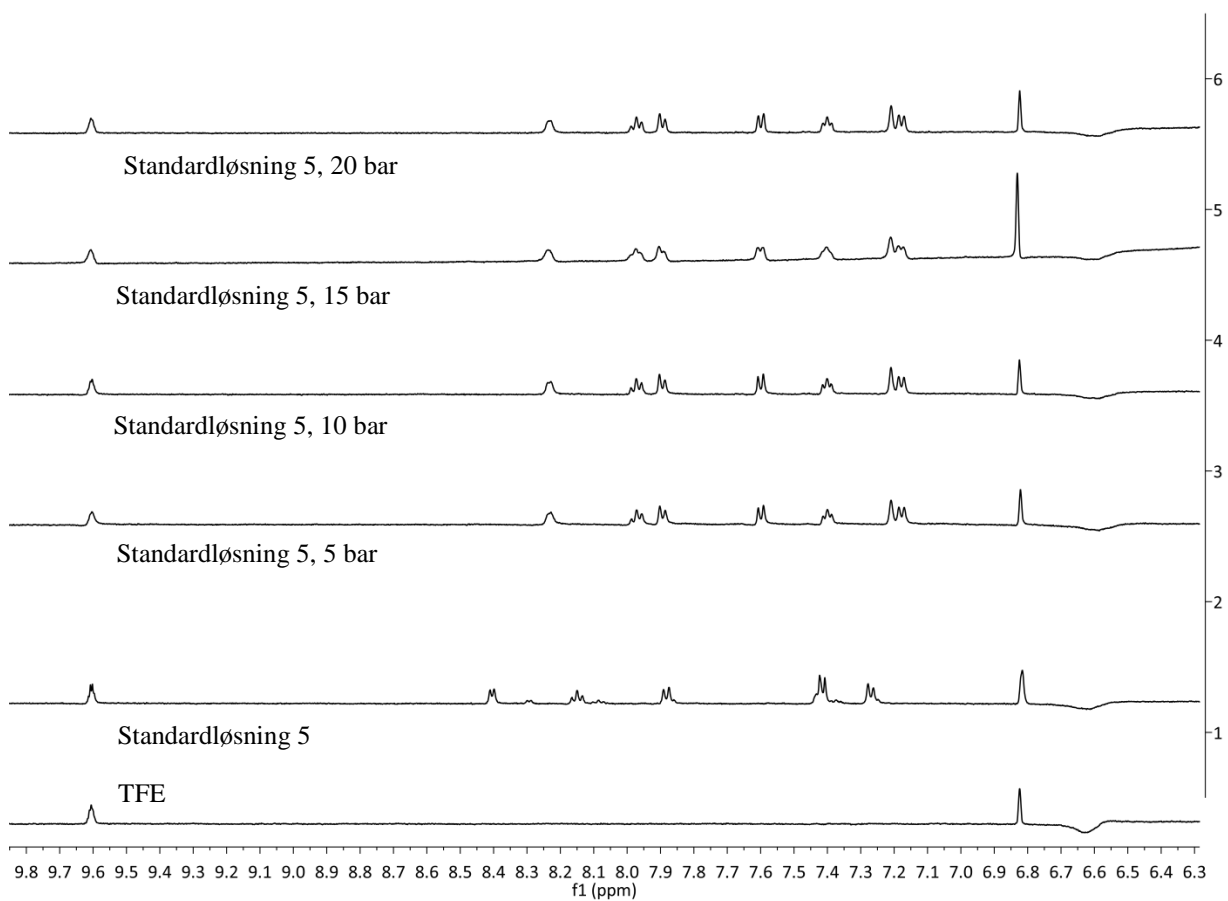




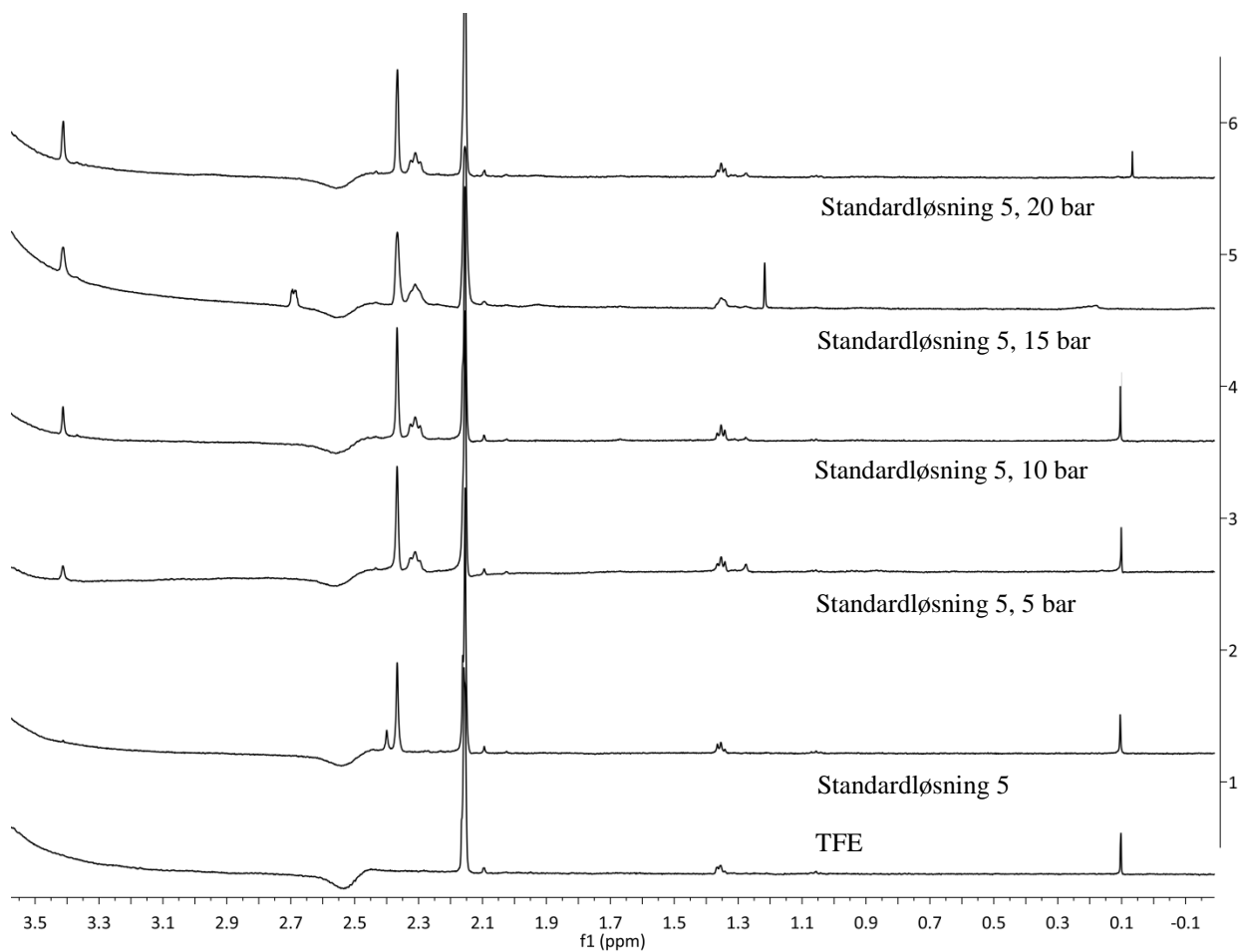
**Figur A57:**  $^1\text{H}$ -NMR-spekter av metanol, standardløsning 4 ( $\text{AuMe}(\text{OTf})(\text{tpy})$  i metanol) samt A4, B4, C4 og D4., utsnitt av alifatområdet. Figurtekst er under hver respektive graf for å lette lesbarheten.



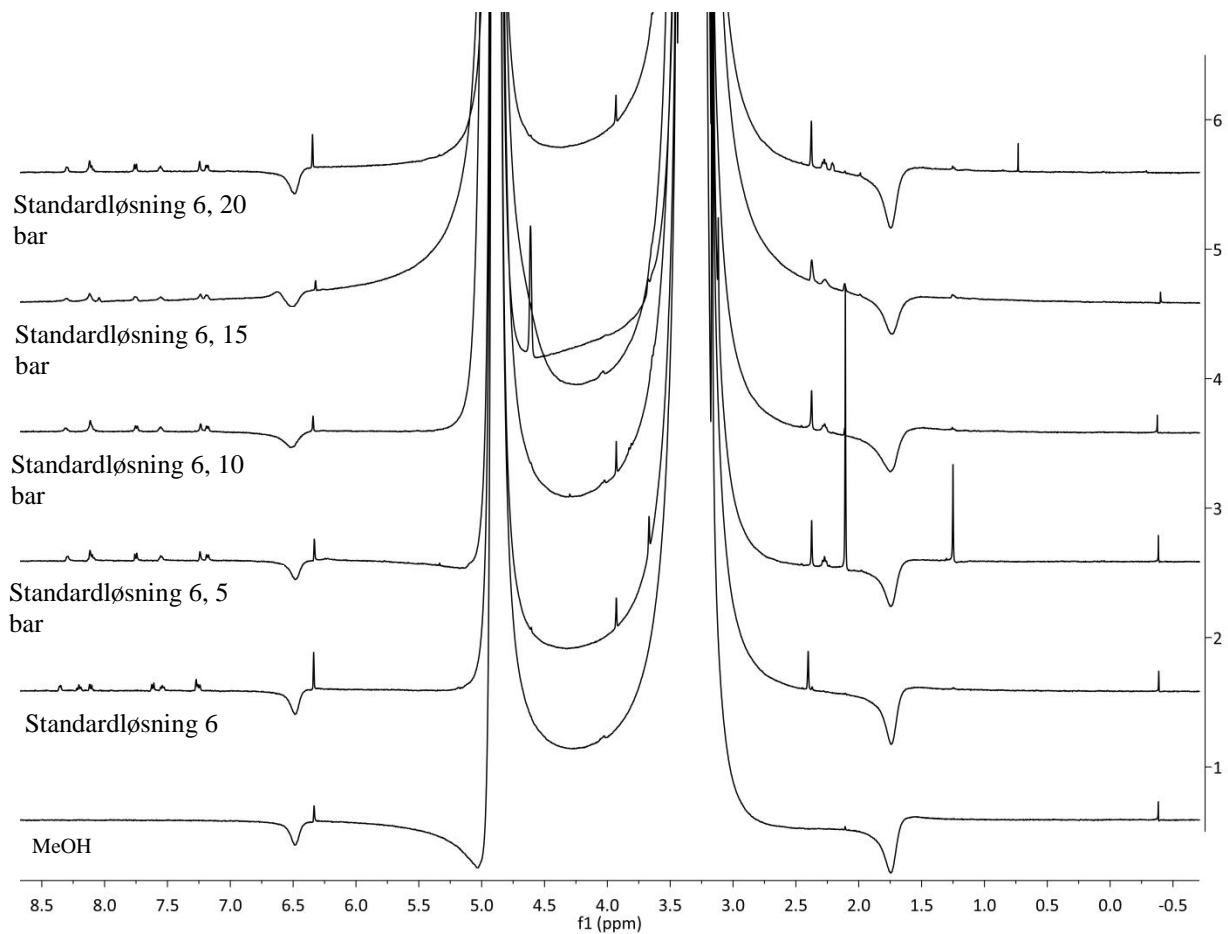
**Figur A58:**  $^1\text{H}$ -NMR-spekter av TFE, standardløsning 5 ( $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$  i trifluoretanol) samt A5, B5, C5 og D5. Spekteret er kalibrert til 3.88 ppm (TFE). Figurtekst er under hver respektive graf, unntatt for den nederste grafen, for å lette lesbarheten.



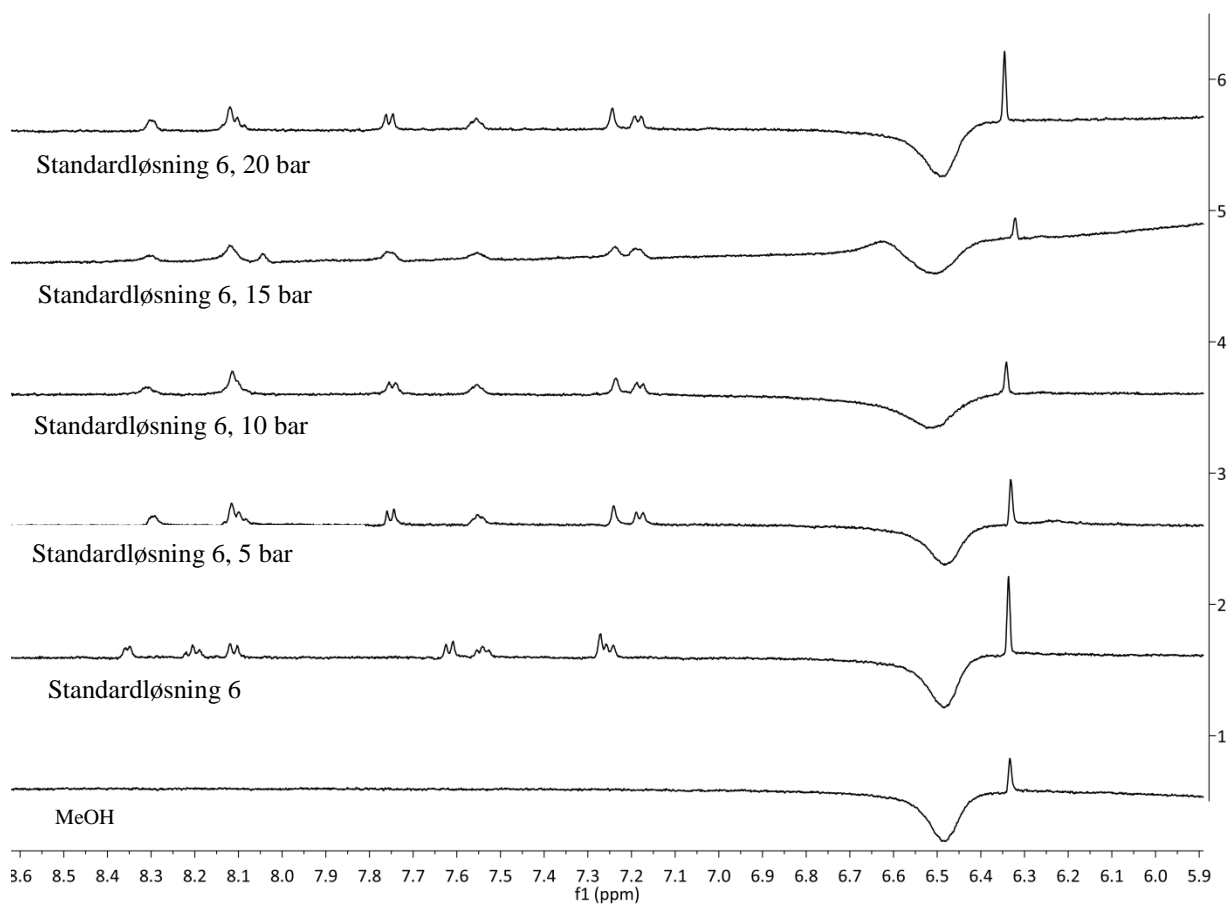
**Figur A59:**  $^1\text{H}$ -NMR-spekter av TFE, standardløsning 5 ( $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$  i trifluoretanol) samt A5, B5, C5 og D5, utsnitt av atomområdet. Figurtekst er under hver respektive graf, unntatt for den nederste grafen, for å lette lesbarheten.



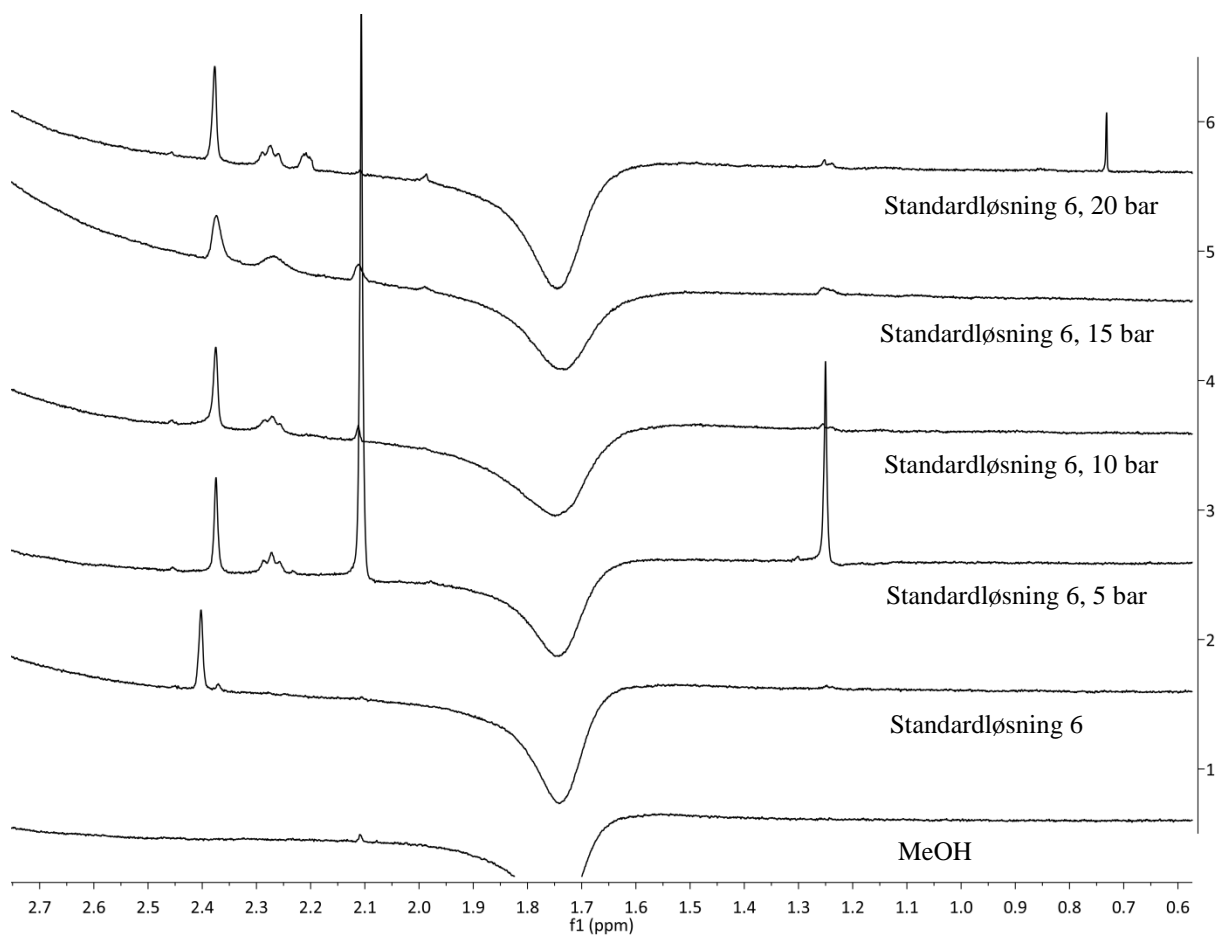
**Figur A60:**  $^1\text{H}$ -NMR- av TFE, standardløsning 5 ( $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$  i trifluoretanol) samt A5, B5, C5 og D5, utsnitt av alifatområdet. Figurtekst er under hver respektive graf, unntatt for den nederste grafen, for å lette lesbarheten.



**Figur A61:**  $^1\text{H}$ -NMR-spekter av metanol, standardløsning 6 ( $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$  i metanol) samt A6, B6, C6 og D6. Spekteret er kalibrert til 3.31 ppm (MeOH). Blandingene ved 10 og 15 bar ventilerte i løpet av reaksjonstiden. Figurtekst er under hver respektive graf for å lette lesbarheten.

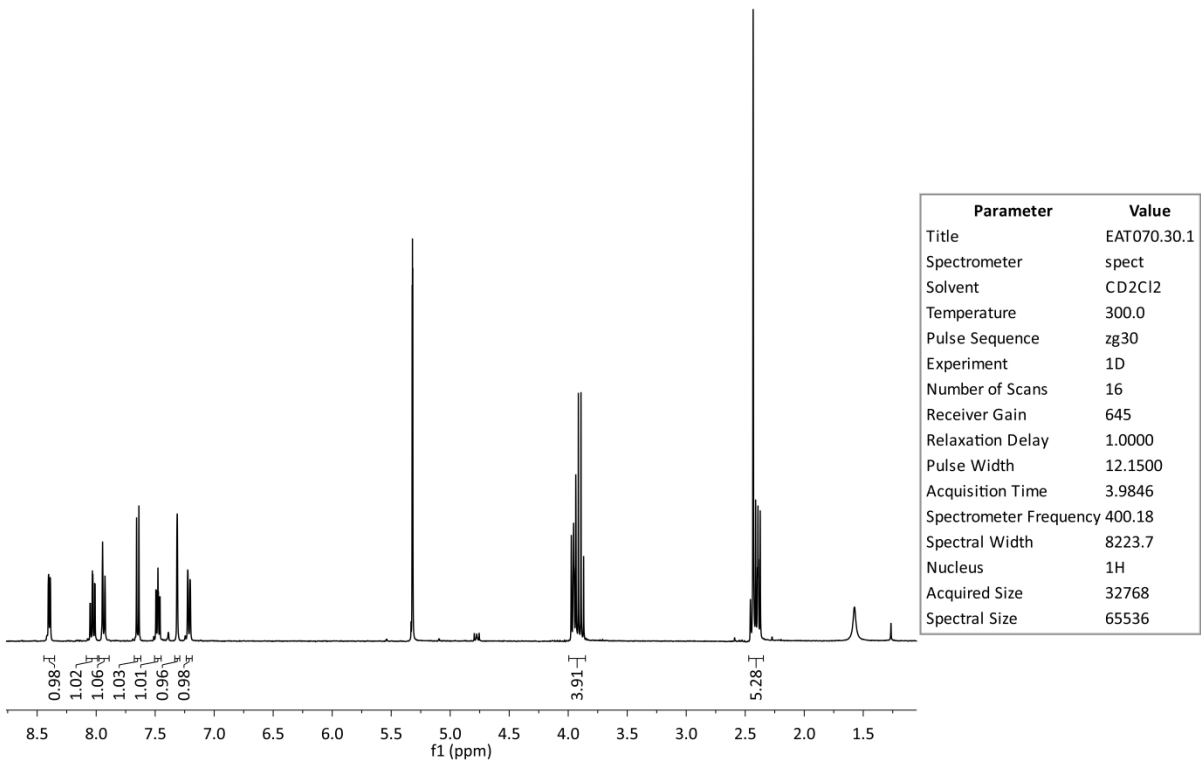
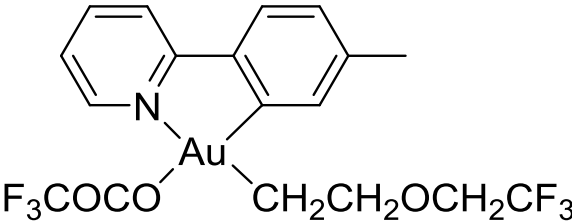


**Figur A62:**  $^1\text{H}$ -NMR-spekter av metanol, standardløsning 6 ( $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$  i metanol) samt A6, B6, C6 og D6, utsnitt av atomområdet. Figurtekst er under hver respektive graf for å lette lesbarheten.



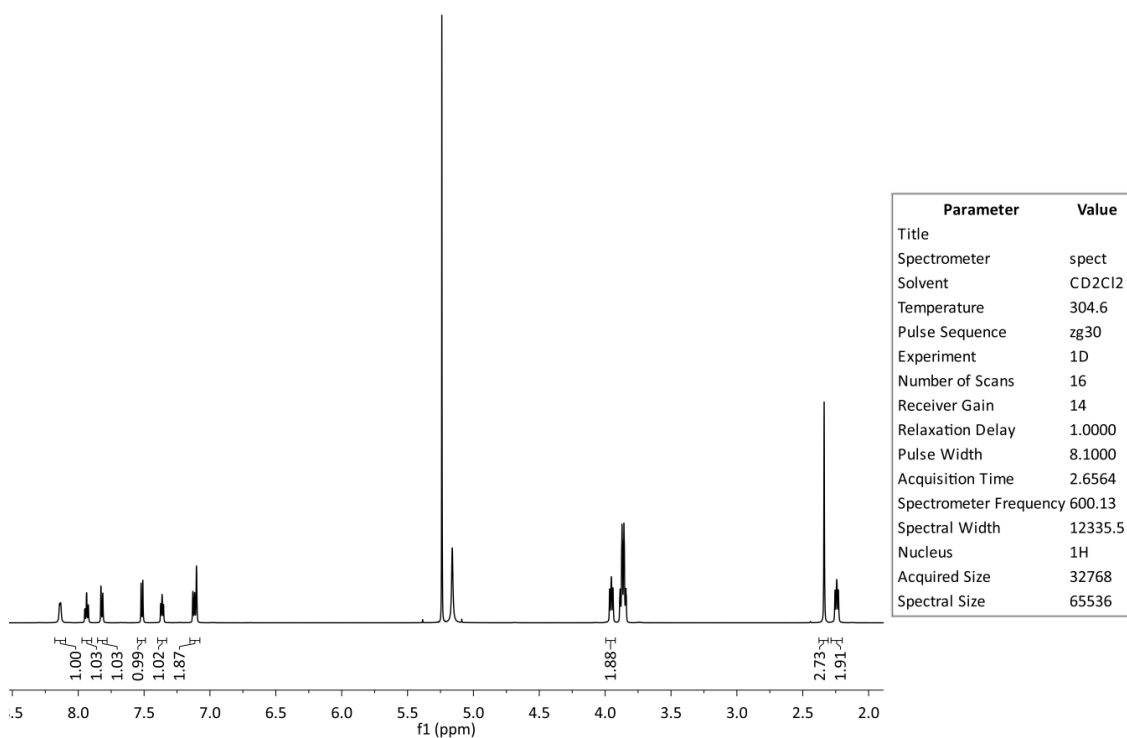
**Figur A63:**  $^1\text{H}$ -NMR-spekter av metanol, standardløsning 6 ( $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$  i metanol) samt A6, B6, C6 og D6, utsnitt av alifatområdet. Figurtekst er under hver respektive graf for å lette lesbarheten.

## Forbindelse 12

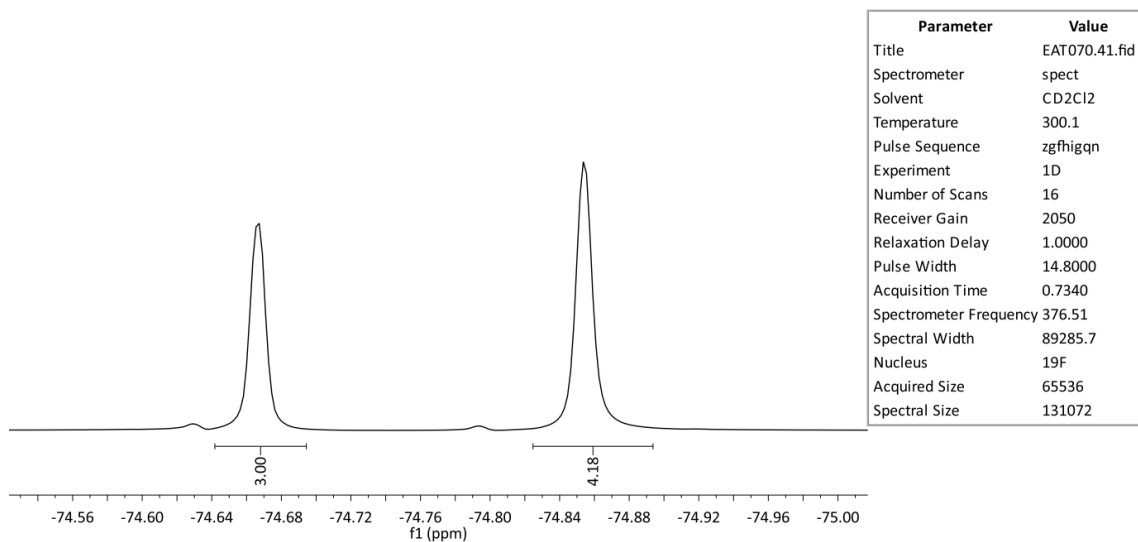


**Figur A64:  $^1\text{H}$ -NMR-spekter av forbindelse 12 i  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .**

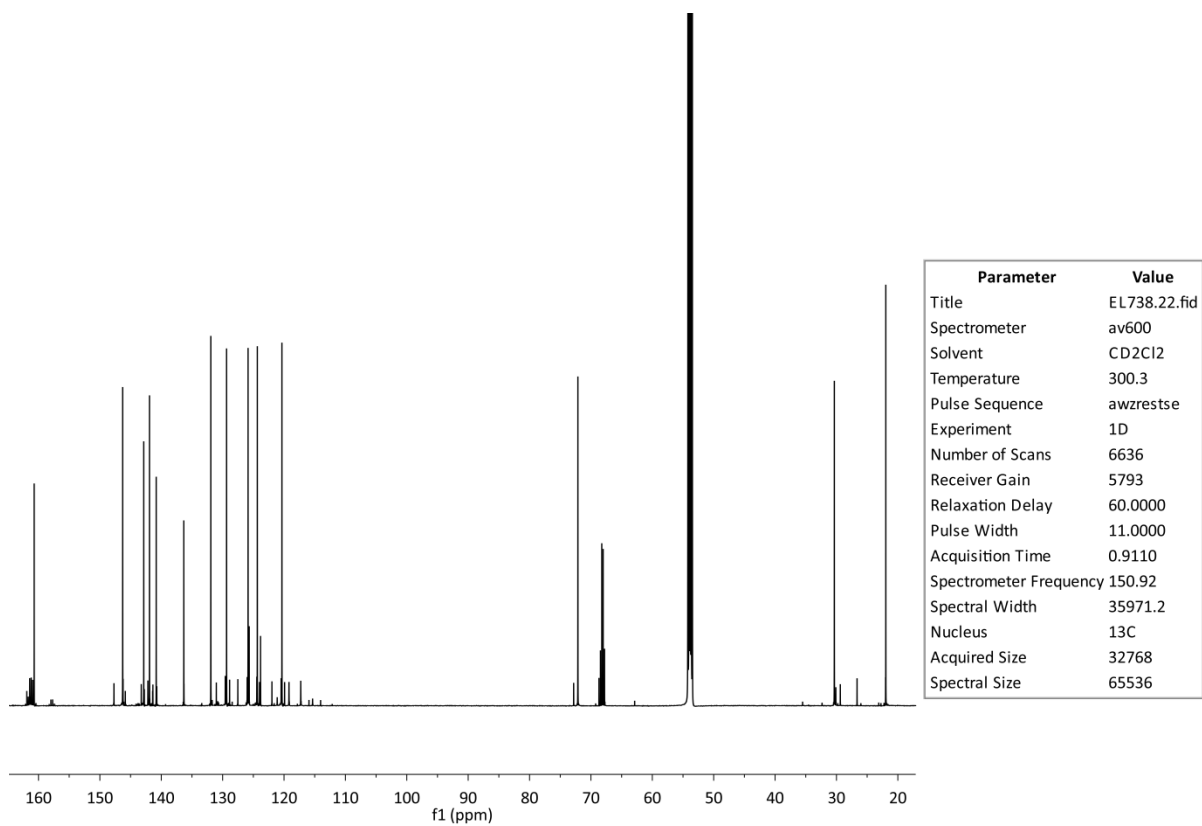




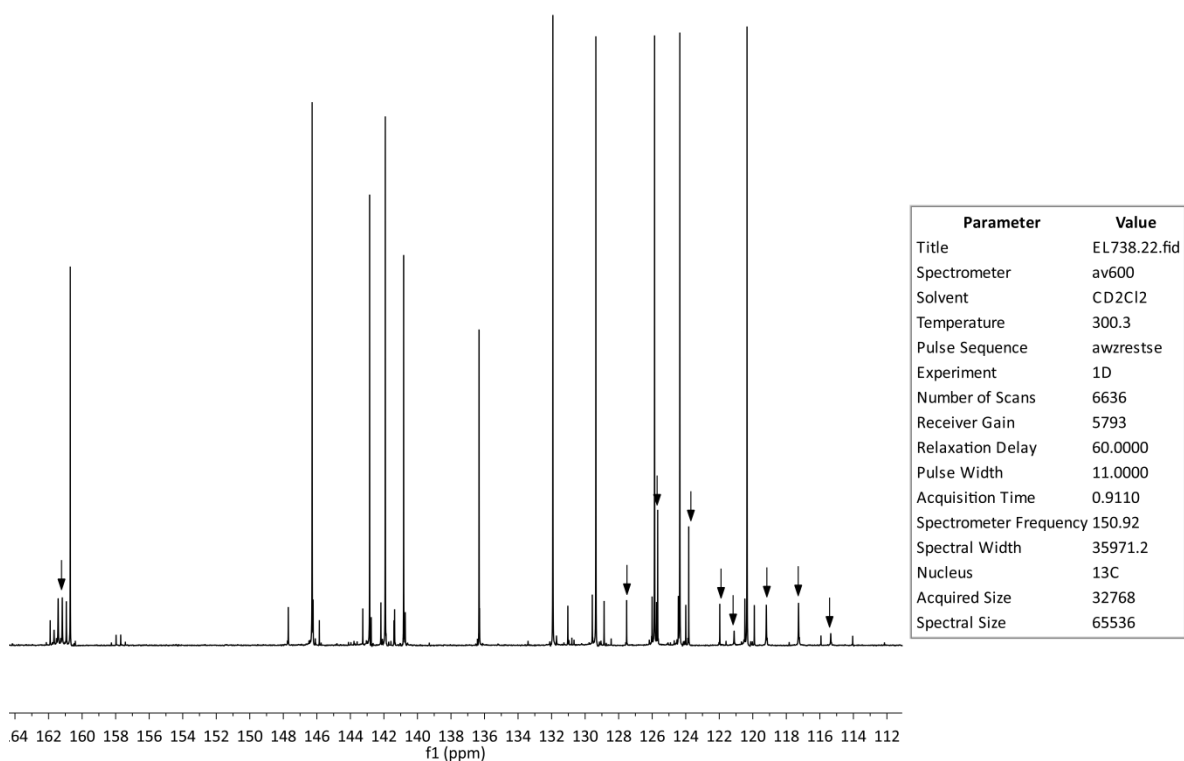
**Figur A65:**  $^1\text{H}$ -NMR-spekter av forbindelse 12 i 2,2,2-trifluoretanol- $d_3$ . Signal ved 5.24 ppm er  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Signal ved 5.16 og 2.88 er 2,2,2-trifluoretanol.



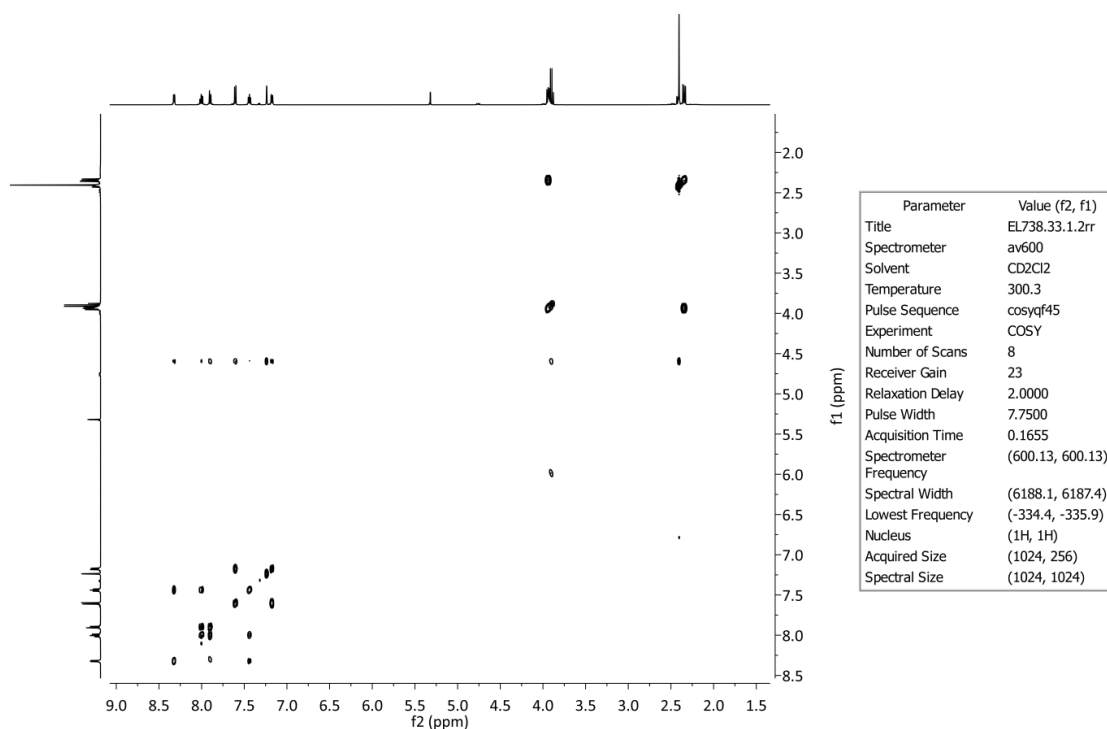
**Figur A66:**  $^{19}\text{F}$ -NMR-spekter av forbindelse 12.



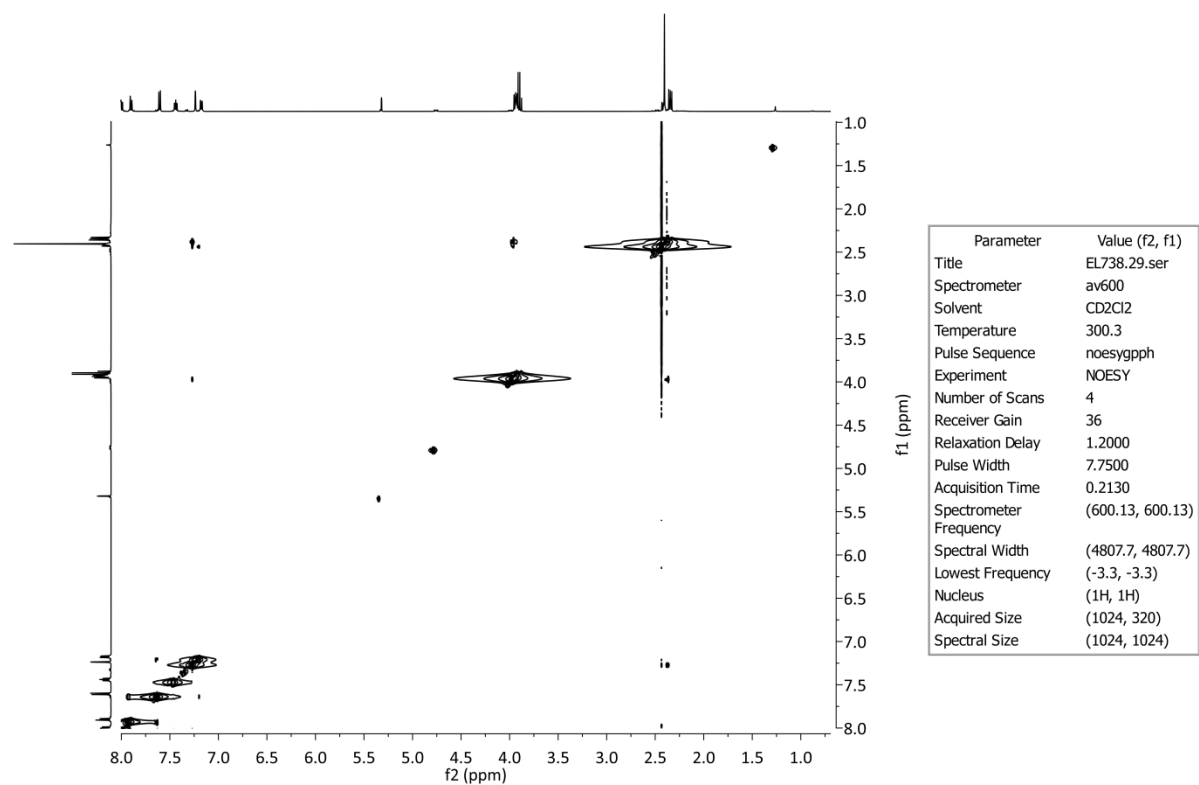
**Figur A67:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-spekter av forbindelse 12. For å observere karbonene i  $\text{COCF}_3$ -gruppen ble  $d1 = 60\text{ s}$  og  $ns = 6636$  benyttet.



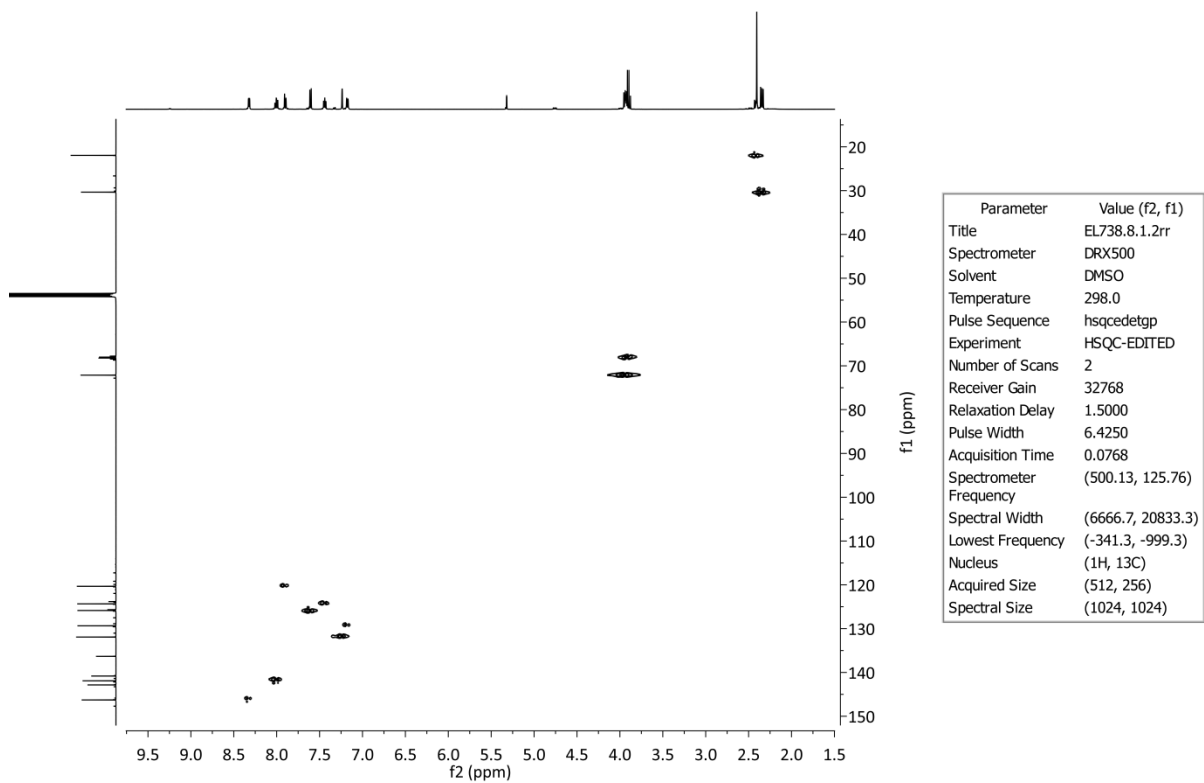
Figur A68:  $^{13}\text{C}$ -NMR-spekter av forbindelse 12, utsnitt av atomatområdet. Kvartetter er markert med piler.



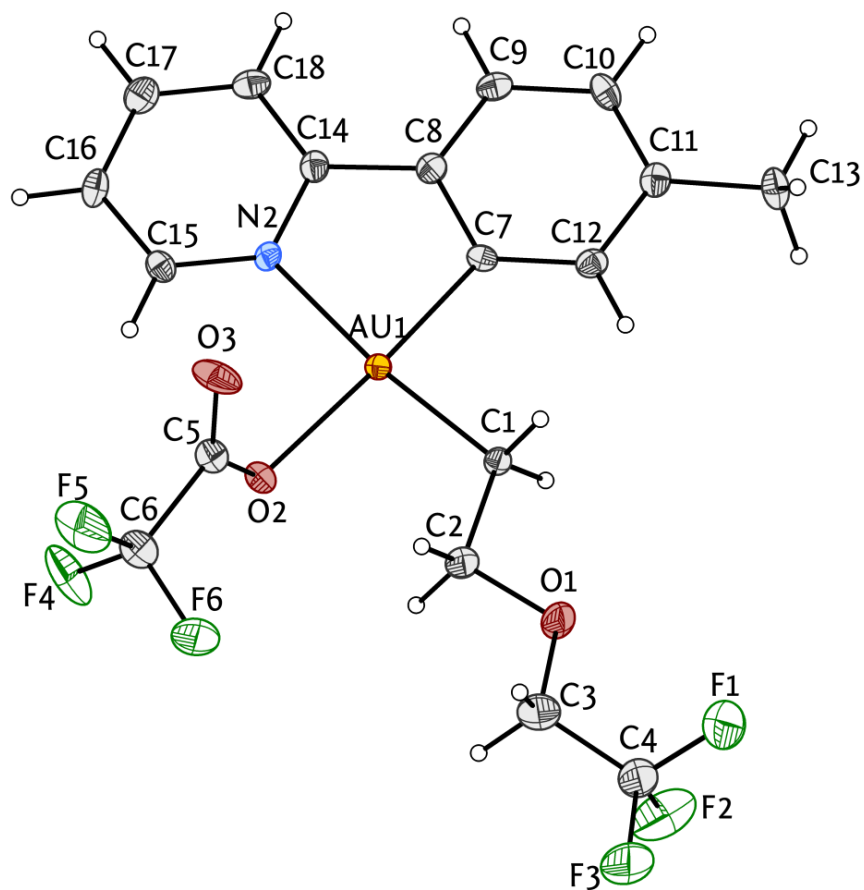
Figur A69: COSY-spekter av forbindelse 12.



Figur A70: NOESY-spekter av forbindelse 12. d8 = 0.7 s.



Figur A71: HSQC-spekter av forbindelse 12.



Figur A72: Diamond tegning av forbindelse 12. Ellipsoider ved 50% sannsynlighet.

Tabell A11: Krystallografiske data for forbindelse 12.

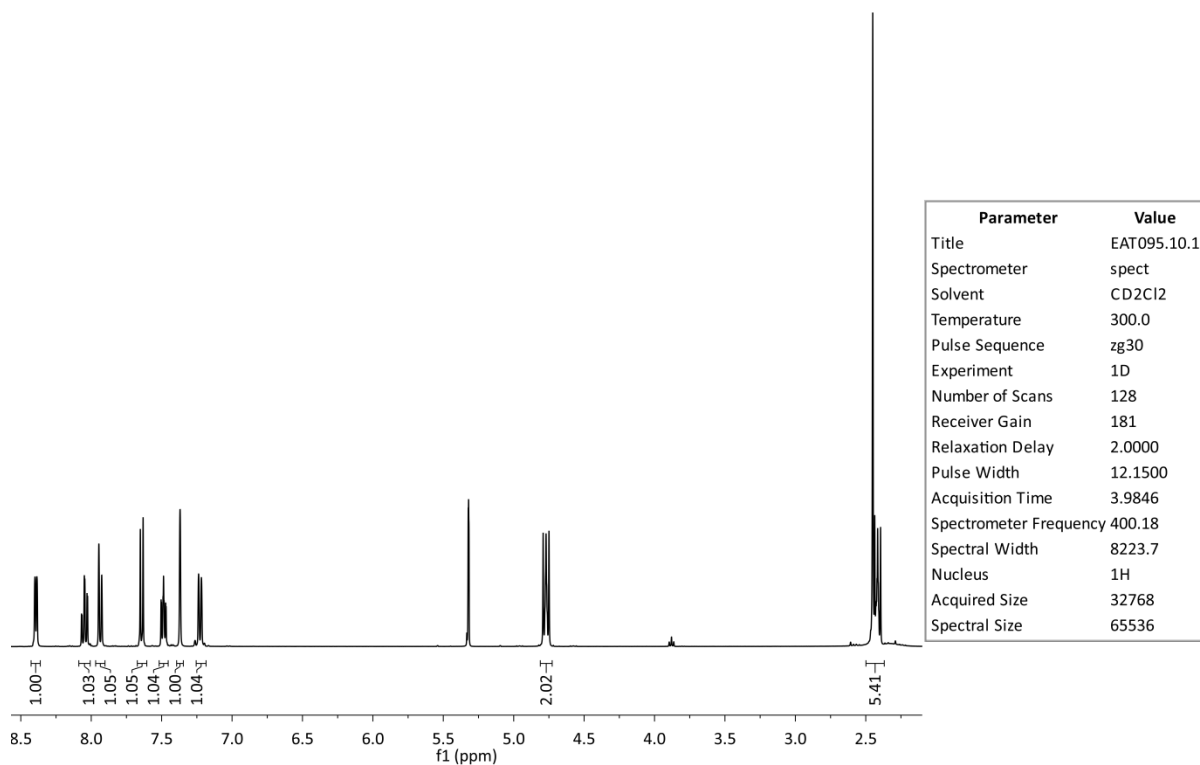
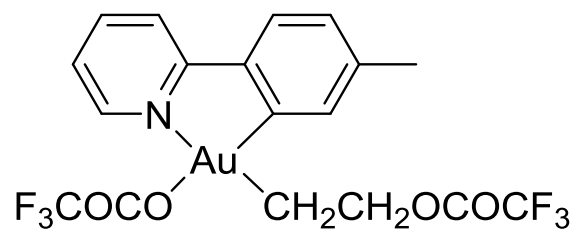
<b>Krystalldata</b>	
Navn	SOE-EL702-fin
Kjemisk formel	$C_{18}H_{16}AuF_6NO_3$
Molar masse	605.28
Form, farge	Prisme, fargeløs
Krystalsystem, romgruppe	Monoklin, $C2_1/c$
Temperatur (K)	100
a, b, c (Å)	26.5569 (12), 4.8312 (2), 30.7819 (13)
$\alpha, \beta, \gamma$ (°)	90, 105.409 (1), 90
Volum (Å <sup>3</sup> )	3807.4 (3)
Z	8
Tetthet (kalkulert)	2.112 Mg/m <sup>-3</sup>
Strålingstype	Mo K $\alpha$
Bølgelengde	0.71073 Å
Absorpsjonskoeffisient $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	7.80
Krystallstørrelse (mm)	0.35 × 0.24 × 0.07
F(000)	2304
<b>Datainnsamling</b>	
Diffraktometer	Fixed-chi goniometer diffraktometer
Absorpsjon korrigering	Multi-scan SADABS V2012/1 (Bruker AXS Inc.)
Ant. målte, uavhengige og observerte [ $I > 2\sigma(I)$ ] refleksjoner	21387, 4207, 3685
$\theta_{\max}, \theta_{\min}$	27.1°, 2.4°
$R_{\text{int}}$	0.038
Indeksområde	$h = -34 \rightarrow 31, k = -6 \rightarrow 6, l = -36 \rightarrow 39$
$T_{\max}, T_{\min}$ ( $\sin \theta/\lambda$ ) <sub>max</sub> (Å <sup>-1</sup> )	0.619, 0.173 0.641
<b>Raffinering</b>	
Raffinering	Raffinert med hensyn på $F^2$
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.034, 0.084, 1.08
Ant. refleksjoner	4207
Ant. parametere	263
Ant. begrensninger under raffinering	0
H-atom behandling	H-atom parametere begrenset under raffinering
Hydrogenplassering	Bestemt av nærliggende atomer
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ (e Å <sup>-3</sup> )	6.28, -1

Enkrystall røntgendiffraksjon ble utført av Sigurd Øien-Ødegaard.

**Tabell A12: Utvalgte bindingslengder og bindingsvinkler for kompleks 12.**

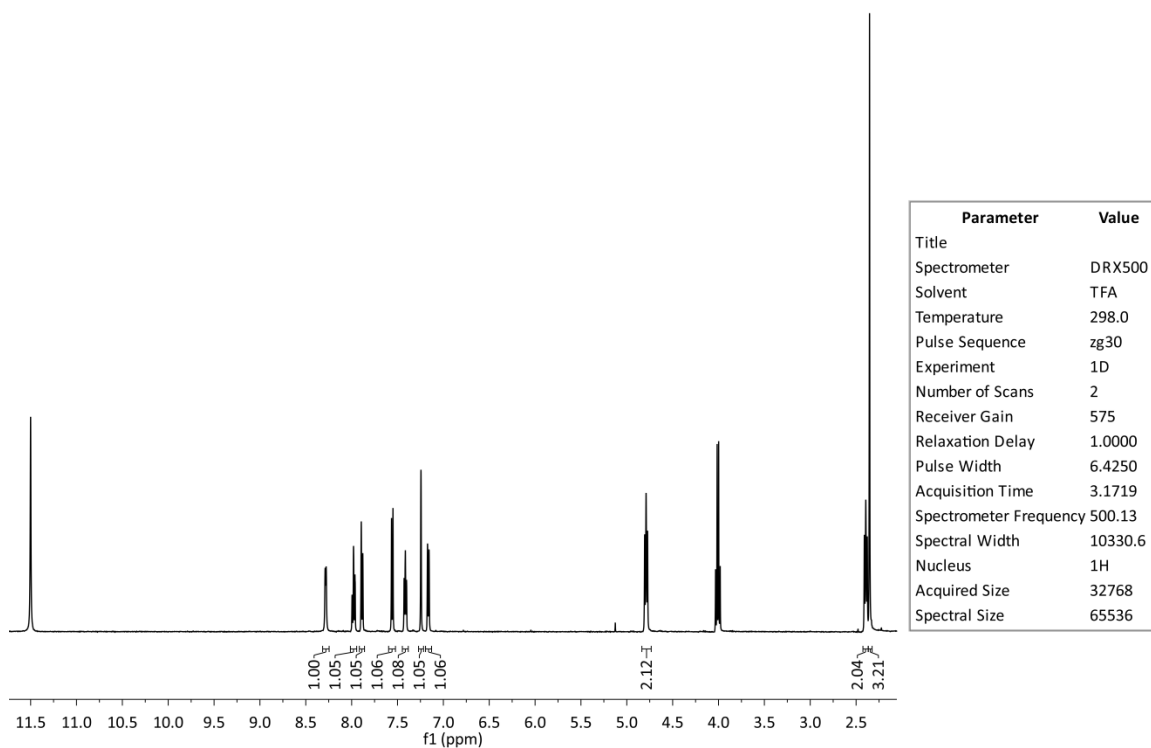
<b>Binding</b>	<b>Bindingslengde (Å)</b>	<b>Binding</b>	<b>Bindingsvinkel (°)</b>
N(2)-Au(1)	2.107 (4)	C(14)-N(2)-Au(1)	113.6 (3)
C(7)-Au(1)	2.006 (4)	N(2)-Au(1)-C(7)	81.48 (17)
O(2)-Au(1)	2.110 (3)	Au(1)-C(7)-C(12)	127.5 (3)
C(1)-Au(1)	2.040 (4)	N(2)-Au(1)-O(2)	94.68 (14)
N(2)-C(15)	1.346 (6)	O(2)-Au(1)-C(1)	91.77 (16)
N(2)-C(14)	1.366 (6)	Au(1)-C(7)-C(8)	112.8 (3)
C(1)-C(2)	1.503 (6)	C(1)-Au(1)-C(7)	92.09 (18)
C(2)-O(1)	1.437 (6)	C(15)-N(2)-C(14)	120.2 (4)
O(1)-C(3)	1.392 (7)	C(15)-N(2)-Au(1)	126.1 (3)
C(3)-C(4)	1.490 (8)	Au(1)-C(1)-C(2)	115.3 (3)
O(2)-C(5)	1.279 (6)	C(1)-C(2)-O(1)	105.8 (4)
C(5)-O(3)	1.206 (6)	C(1)-Au(1)-N(2)	173.52 (16)
C(5)-C(6)	1.543 (7)	C(7)-Au(1)-O(2)	175.61 (16)

### Forbindelse 13

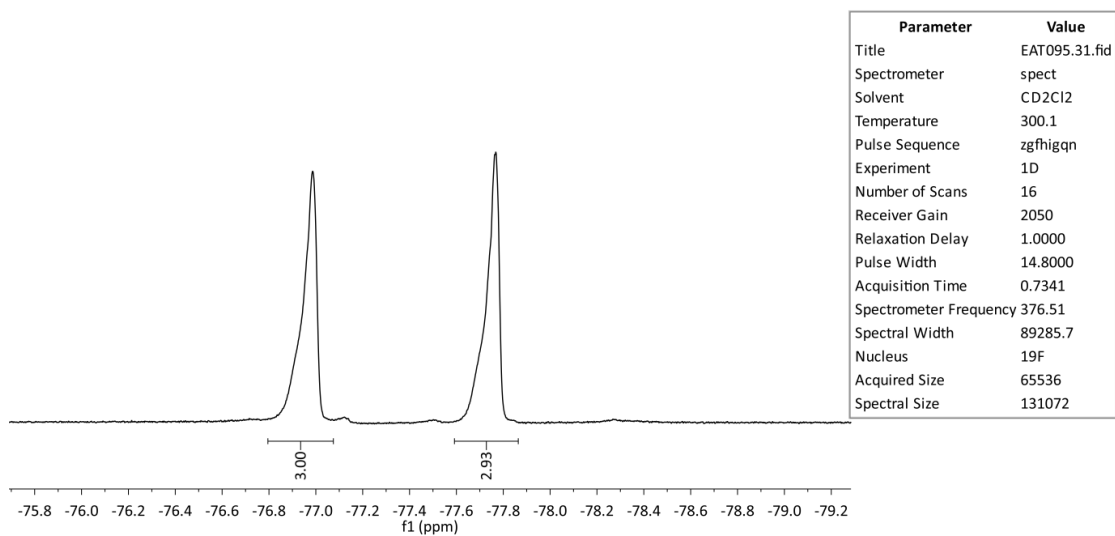


Figur A73:  $^1\text{H}$ -NMR-spekter av forbindelse 13 i  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

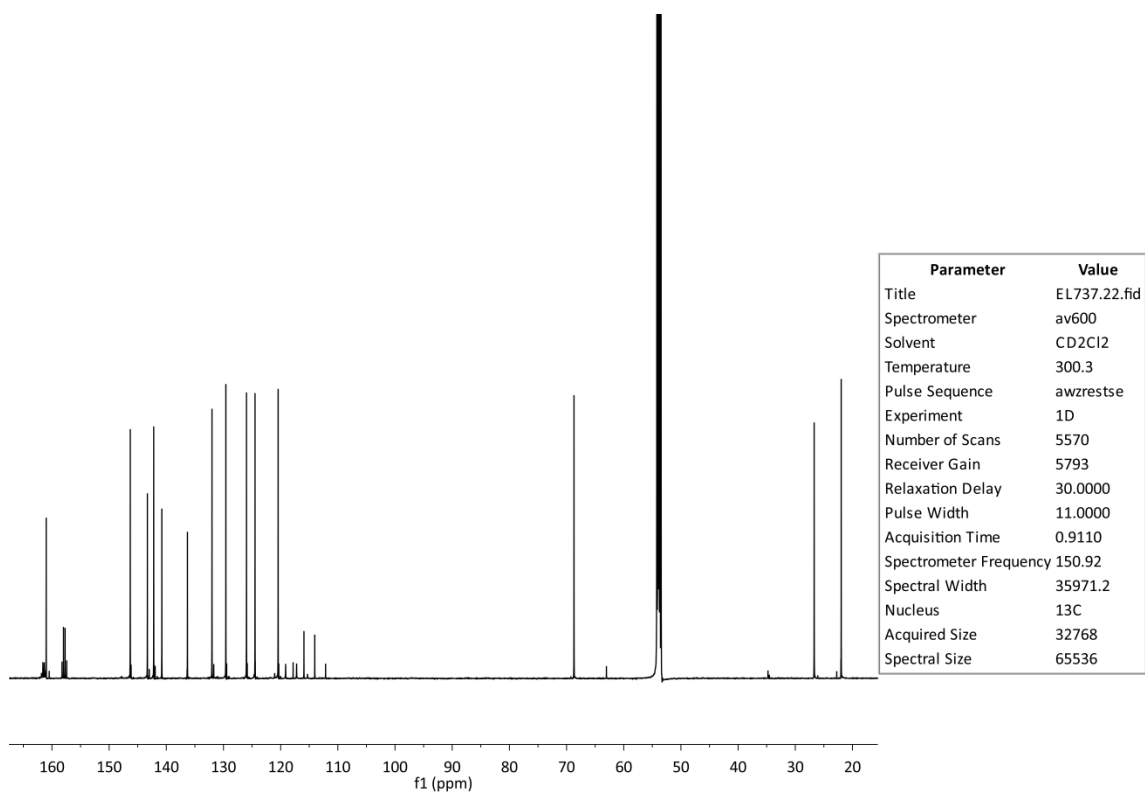




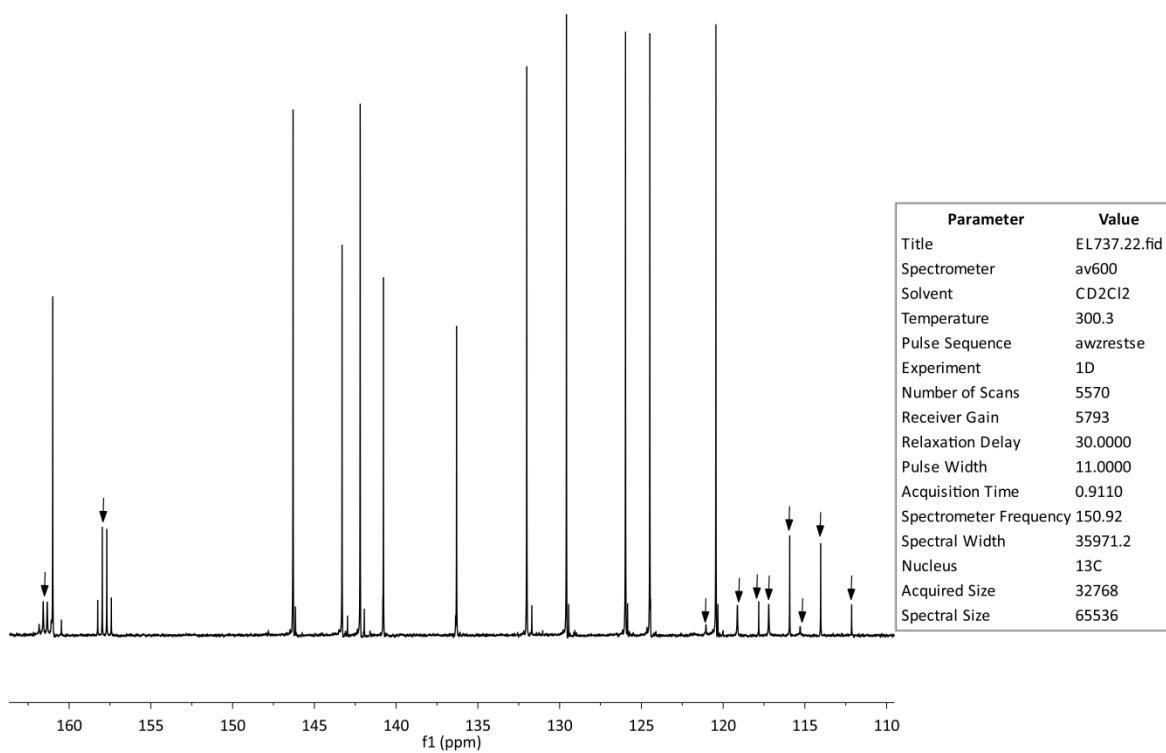
Figur A74:  $^1\text{H}$ -NMR-spekter av forbindelse 13 i trifluoreddiksyre-*d*. Signal ved 4.01 er fri 2,2,2-trifluoretanol.



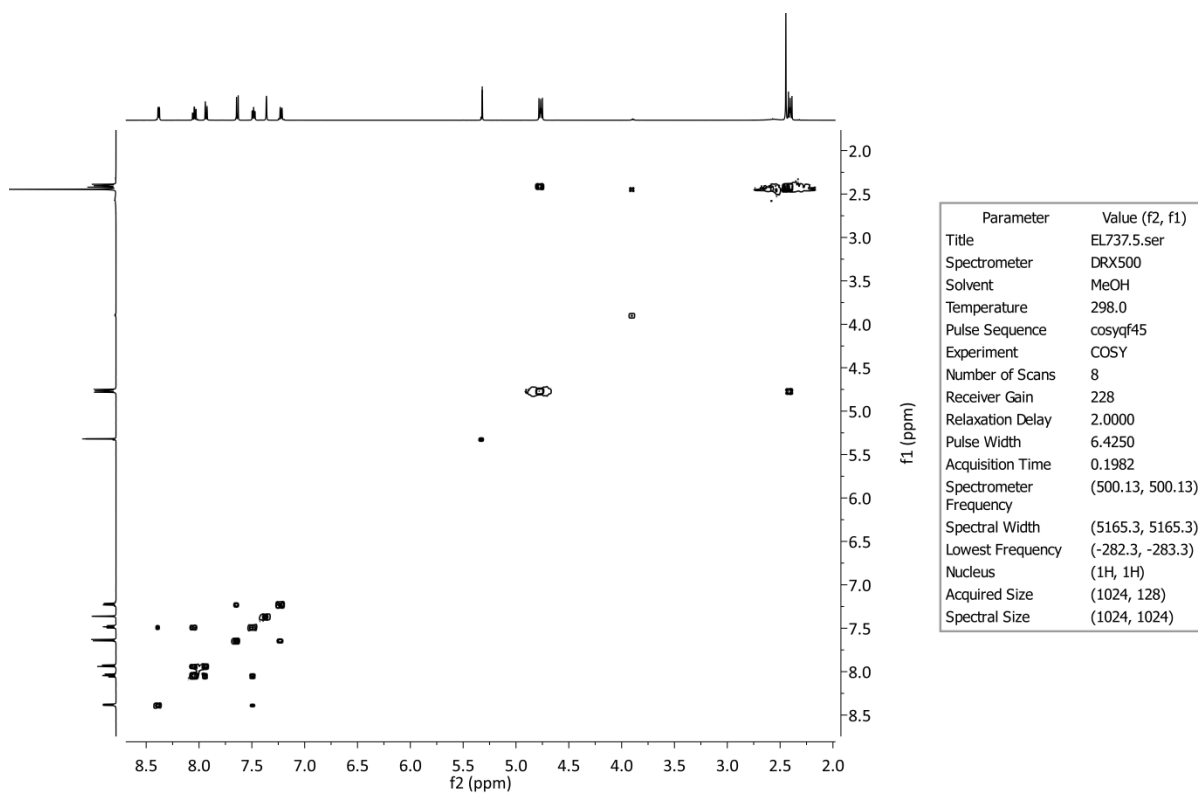
Figur A75:  $^{19}\text{F}$ -NMR-spekter av forbindelse 13.



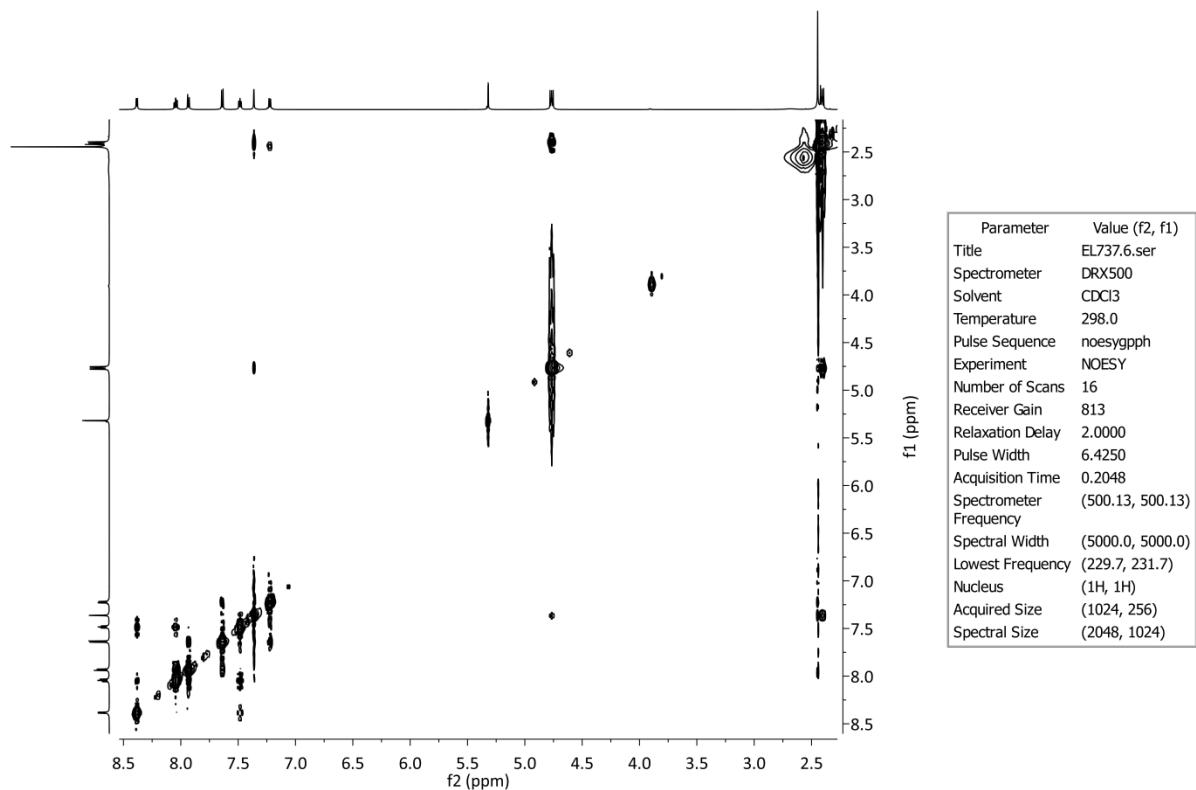
**Figur A76:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-spekter av forbindelse 13. For å observere karbonene i  $\text{COCF}_3$ -gruppen ble  $d1 = 30$  s og  $ns = 5570$  benyttet.



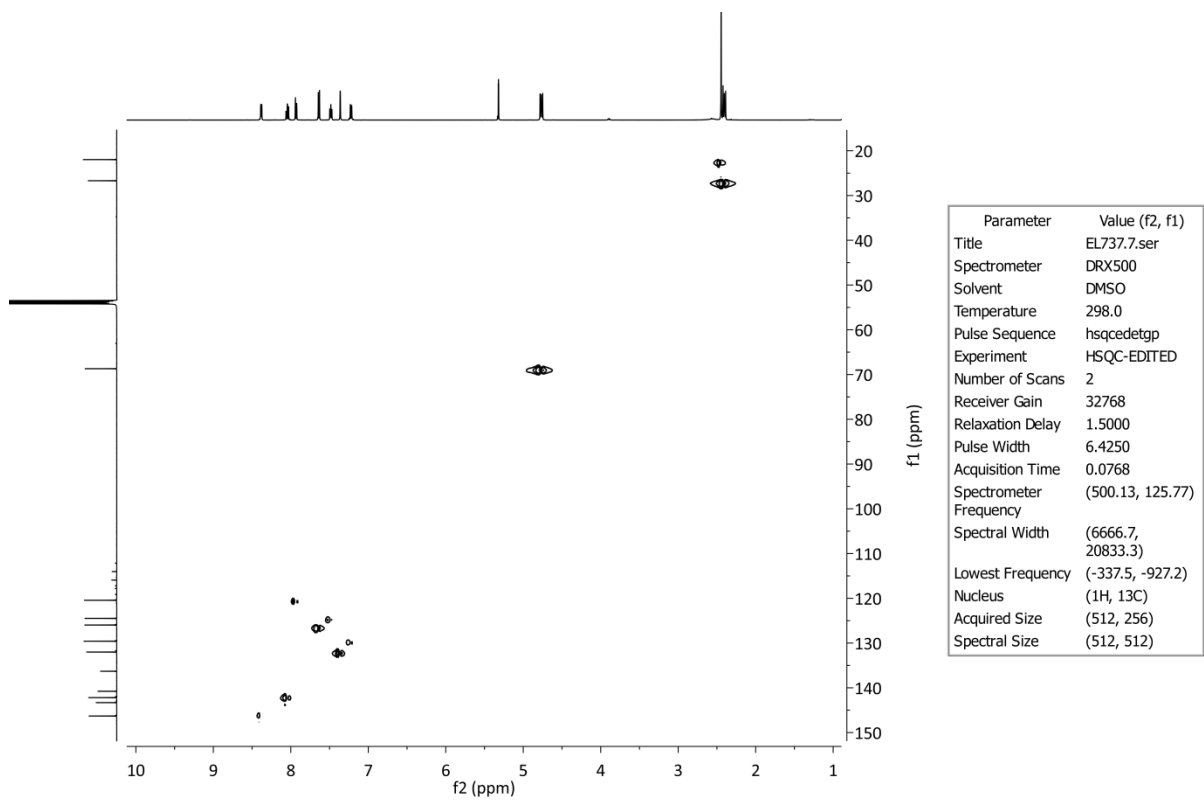
Figur A77:  $^{13}\text{C}$ -NMR-spekter av forbindelse 13, utsnitt av atomatområdet. Kvartetter er markert med piler.



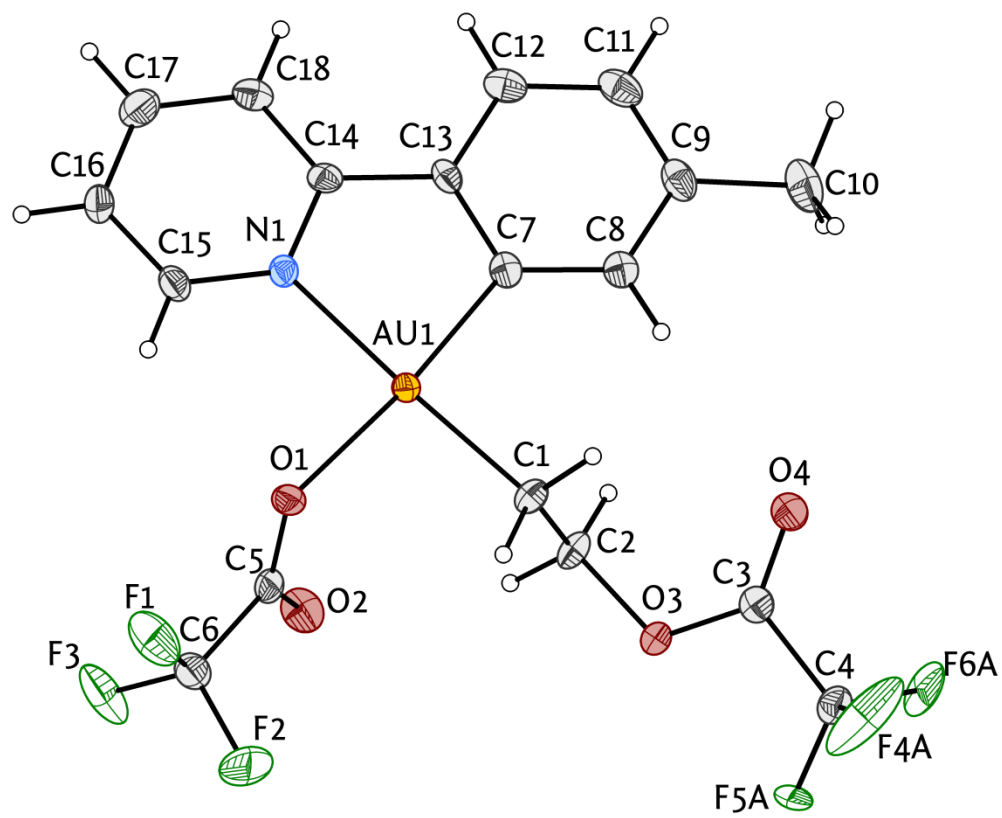
Figur A78: COSY-spekter av forbindelse 13.



Figur A79: NOESY-spekter av forbindelse 13. d8 = 0.3 s



Figur A80: HSQC-spekter av forbindelse 13.



Figur A81: Diamond tegning av forbindelse 13. Ellipsoider ved 50% sannsynlighet.

Tabell A13: Krystallografiske data for forbindelse 13.

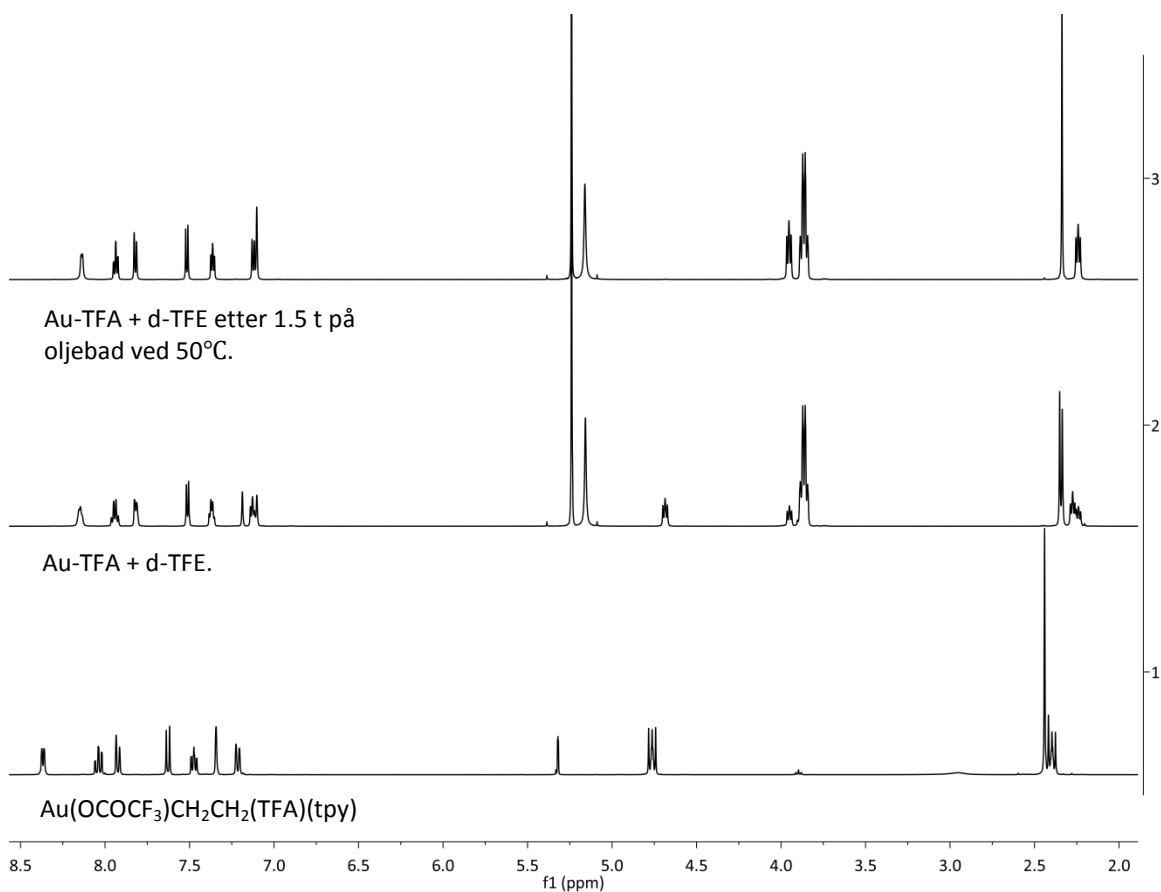
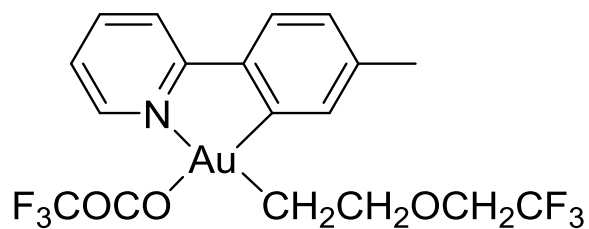
<b>Krystalldata</b>	
Navn	SOE-EL701-prec-fin-P21_a
Kjemisk formel	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> AuF <sub>6</sub> NO <sub>4</sub>
Molar masse	619.27
Form, farge	Prisme, fargeløs
Krystalsystem, romgruppe	Monoklin, P2 <sub>1</sub> /n
Temperatur (K)	100
a, b, c (Å)	8.7062 (4), 11.6534 (5), 18.7313 (9)
$\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ (°)	90, 98.5350 (14), 90
Volum (Å <sup>3</sup> )	1879.37 (15)
Z	4
Tetthet (kalkulert)	2.189 Mg/m <sup>-3</sup>
Strålingstype	Mo K $\alpha$
Bølgelengde	0.71073 Å
Absorpsjonskoeffisient $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	7.91
Krystallstørrelse (mm)	0.18 × 0.14 × 0.14
F(000)	1176
<b>Datainnsamling</b>	
Diffraktometer	Fixed-chi goniometer diffraktometer
Absorpsjon korrigering	Multi-scan SADABS V2012/1 (Bruker AXS Inc.)
Ant. målte, uavhengige og observerte [ $I > 2\sigma(I)$ ] refleksjoner	29999, 4134, 3452
$\theta_{\max}$ , $\theta_{\min}$	27.1°, 2.1°
R <sub>int</sub>	0.043
Indeksområde	$h = -11 \rightarrow 11$ , $k = -14 \rightarrow 14$ , $l = -24 \rightarrow 24$
T <sub>max</sub> , T <sub>min</sub>	0.402, 0.338
( $\sin \theta/\lambda$ ) <sub>max</sub> (Å <sup>-1</sup> )	0.641
<b>Raffinering</b>	
Raffinering	Raffinert med hensyn på F <sup>2</sup>
R[F <sup>2</sup> > 2 $\sigma$ (F <sup>2</sup> )], wR(F <sup>2</sup> ), S	0.021, 0.038, 1.04
Ant. refleksjoner	4134
Ant. parametere	300
Ant. begrensninger under raffinering	0
H-atom behandling	H-atom parametere begrenset under raffinering
Hydrogenplassering	Bestemt av nærliggende atomer
$\Delta\rho_{\max}$ , $\Delta\rho_{\min}$ (e Å <sup>-3</sup> )	0.57, -0.50

Enkrystall røntgendiffraksjon ble utført av Sigurd Øien Ødegaard.

**Tabell A14: Utvalgte bindingslengder for kompleks 13.**

<b>Binding</b>	<b>Bindingslengde (Å)</b>	<b>Binding</b>	<b>Bindingsvinkel (°)</b>
N(1)-Au(1)	2.098 (2)	C(14)-N(1)-Au(1)	113.62 (19)
C(7)-Au(1)	1.993 (3)	N(1)-Au(1)-C(7)	81.80 (11)
O(1)-Au(1)	2.104 (2)	Au(1)-C(7)-C(13)	112.7 (2)
C(1)-Au(1)	2.042 (3)	N(1)-Au(1)-O(1)	92.90 (9)
N(1)-C(15)	1.334 (4)	O(1)-Au(1)-C(1)	90.20 (10)
N(1)-C(14)	1.350 (4)	Au(1)-C(7)-C(8)	128.6 (2)
C(1)-C(2)	1.512 (4)	C(1)-Au(1)-C(7)	95.12 (12)
C(2)-O(3)	1.477 (3)	C(15)-N(1)-C(14)	121.0 (3)
O(3)-C(3)	1.316 (4)	C(15)-N(1)-Au(1)	125.4 (2)
C(3)-O(4)	1.197 (4)	Au(1)-C(1)-C(2)	109.9 (2)
C(3)-C(4)	1.536 (4)	C(1)-C(2)-O(3)	111.7 (2)
O(1)-C(5)	1.266 (4)	N(1)-Au(1)-C(1)	176.80 (11)
C(5)-O(2)	1.217 (4)	C(7)-Au(1)-O(1)	174.42 (10)
C(5)-C(6)	1.541 (4)		

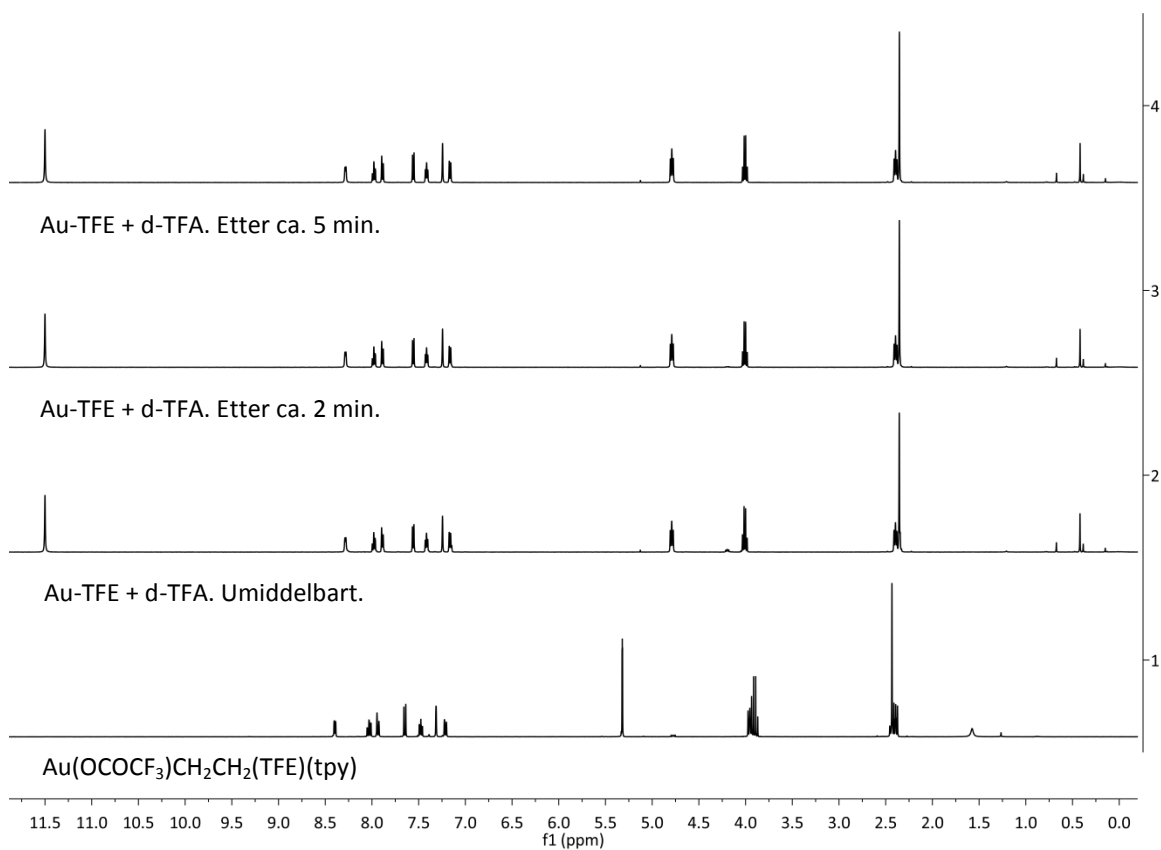
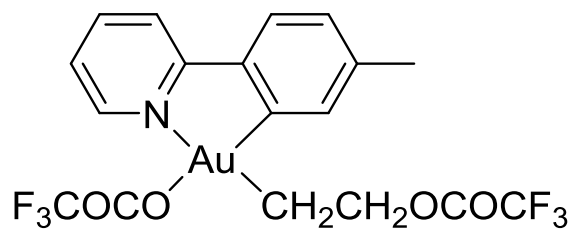
***In situ* fremstilling av  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3)(\text{tpy})$  (12) fra  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCF}_3)(\text{tpy})$  (13)**



**Figur A82:**  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{TFA})(\text{tpy}) + 2,2,2\text{-trifluoretanol-}d_3$ . I de to øverste spekterene er toppen ved 5.24 ppm DCM, og toppene ved 5.15 og 3.85 ppm er d-TFE.  $\text{CH}_2\text{CF}_3$  overlapper med trifluoretanol.

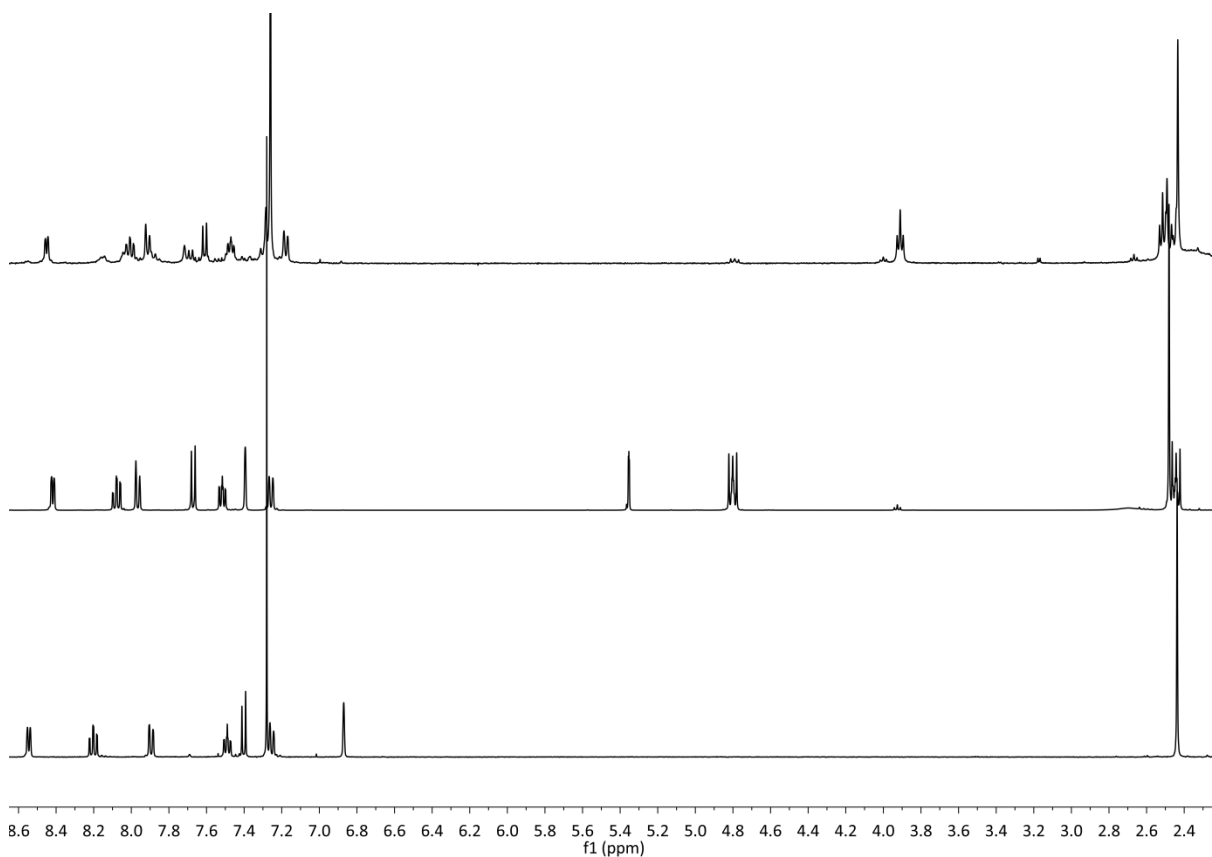
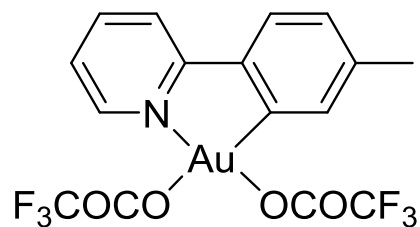


***In situ* fremstilling av  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCF}_3)(\text{tpy})$  (13) fra  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3)(\text{tpy})$  (12)**

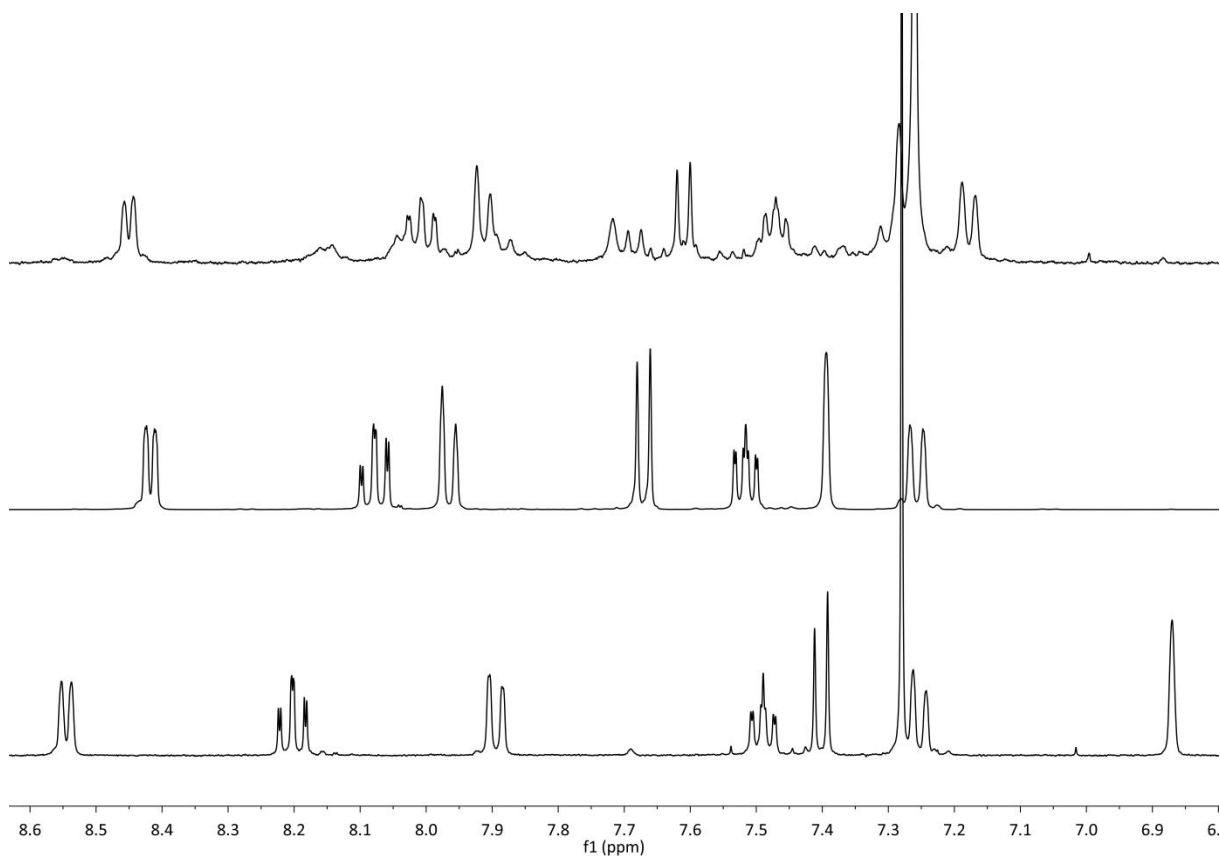


**Figur A83:  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{TFE})(\text{tpy})$  + trifluoreddiksyre-*d*. Toppen ved 11.5 ppm og 0.41 ppm er trifluoreddiksyre-*d*. I de tre øverste spekterene er multipletten ved 4.03- 3.98 ppm fri trifluoretanol.**

Forsøk på reaksjon mellom  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$  og eten i  $\text{H}_2\text{O}$

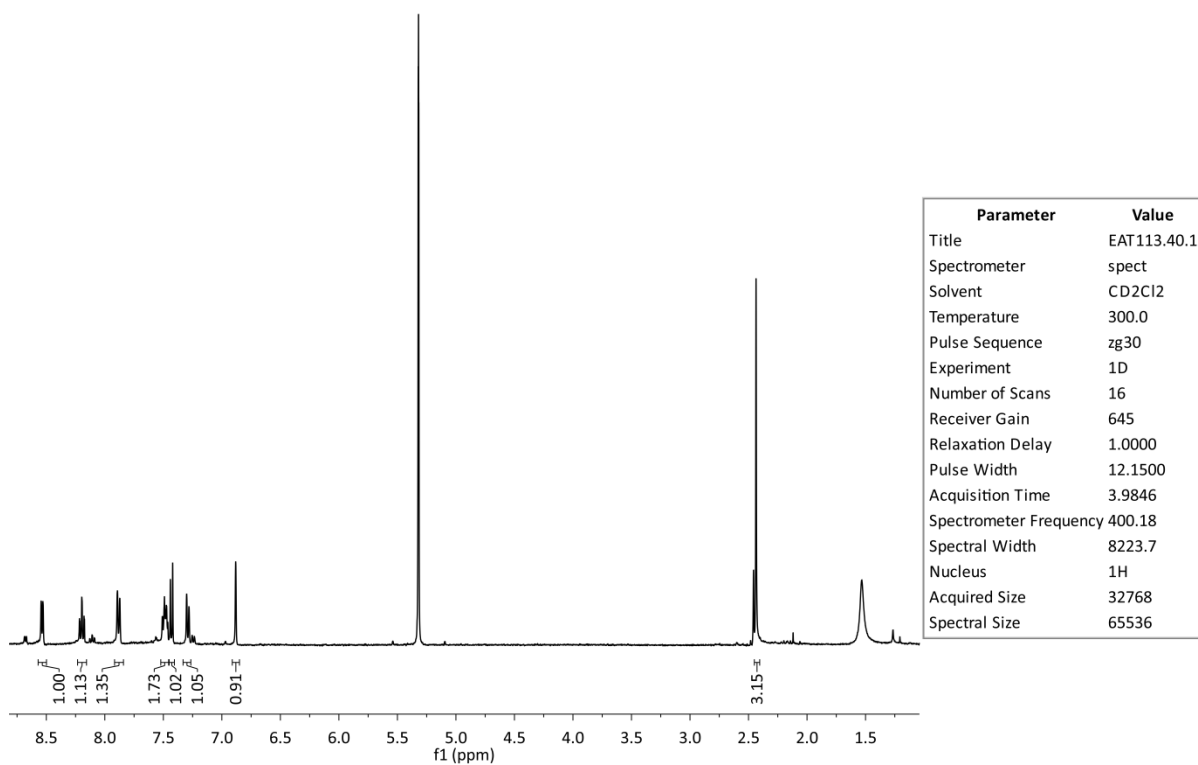
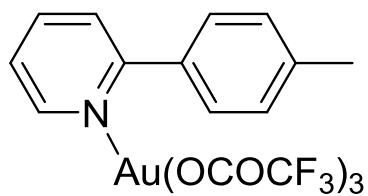


Figur A84: Stablet  $^1\text{H}$ -NMR-spekter av  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$  (6) (nederst),  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCF}_3)$  (13) (midten) og råproduktet fra reaksjonen mellom 6 og eten i  $\text{H}_2\text{O}$  (øverst).

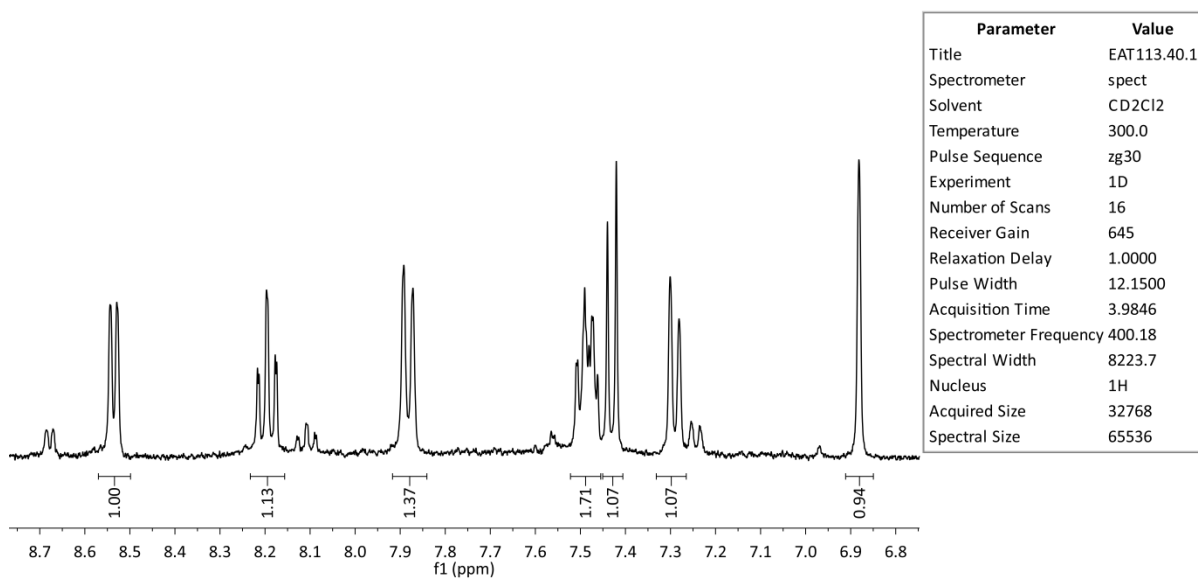


**Figur A85: Stablet  $^1\text{H}$ -NMR-spekter av  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$  (6) (nederst),  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCF}_3)(13)$  (midten) og råproduktet fra reaksjonen mellom 6 og eten i  $\text{H}_2\text{O}$  (øverst). Utsnitt av aromatområdet.**

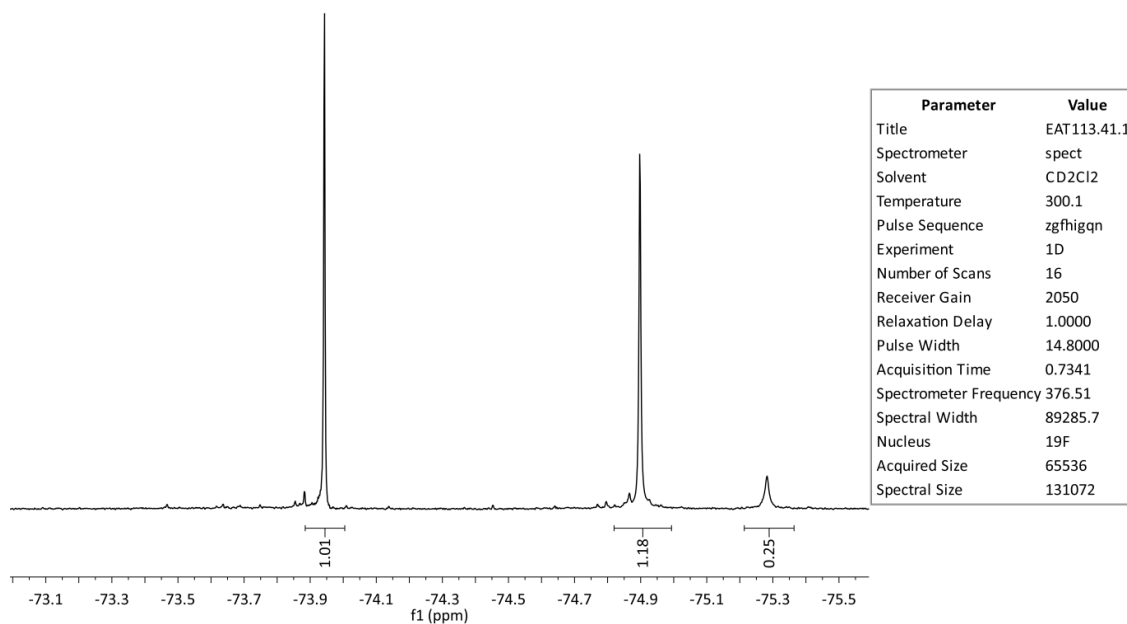
# Forsøk på syntese av protonert $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$



Figur A86:  $^1\text{H}$ -NMR-spekter av isolert stoff.



Figur A87:  $^1\text{H}$ -NMR-spekter av isolert stoff. Utsnitt av aromatområdet.



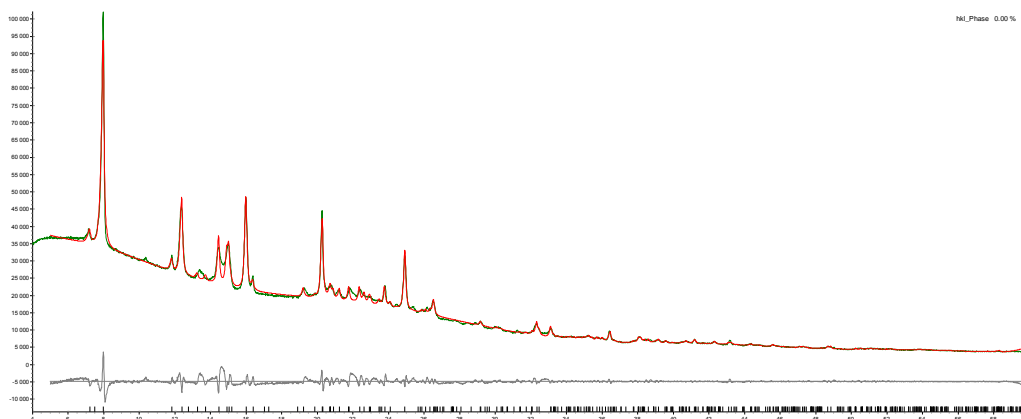
Figur A88:  $^{19}\text{F}$ -NMR-spekter av isolert stoff.

## **Pulverrøntgen diffraksjonsanalyse av forbindelse 6 fra $\text{Au}(\text{OH})_3$ og $\text{Au}(\text{OAc})_3$ .**

Opptakene på ble gjort på et Bruker-AXS D5000. Opptakene ble gjort med 0.5 mm tykke glasskapillærrør fra 3-60° i 2 $\theta$ . Strålingskilden var en kobberanode med  $\lambda = 1.540596 \text{ \AA}$ . En Ge(III) monokromator ble brukt for å velge  $K_{\alpha 1}$ . Strukturløsningen ut ifra pulverdiffraktogrammet ble gjort av Senioringeniør David Wragg. Fremgangsmåten står beskrevet under.

### **Structure solution of EAT114A from $\text{Au}(\text{OAc})_3$**

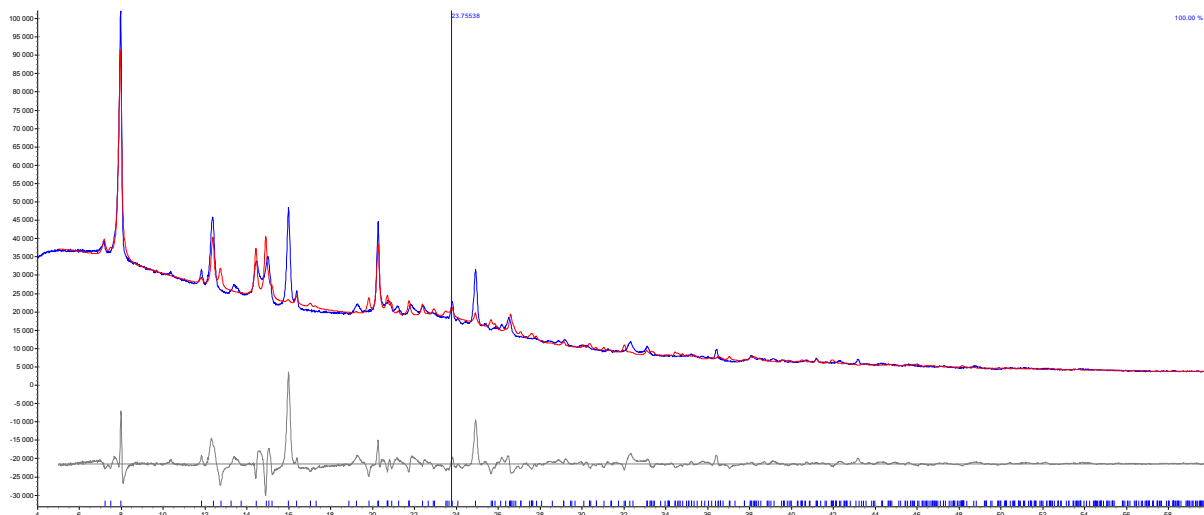
We used the capillary powder pattern of EAT114A to obtain a possible structural model for the new crystal structure of  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$ . TOPAS (total pattern analysis system version 4.2, Bruker AXS, 2009) was used for all stages of the analysis. First the peak positions were extracted from the data and refined to give precise values; these values were used in the indexing module of TOPAS (Coelho, A. A., (2003). *J. Appl. Cryst.*, 36, 86–95) to obtain a unit cell which indexed most of the peaks. The cell parameters found (monoclinic space group C2, No. 5,  $a = 25.86 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.94 \text{ \AA}$ ,  $c = 14.29 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 58.89^\circ$ ) were used as the basis for a Pawley type fit to confirm the cell was a good match with the observed data. A 10 term Chebyshev polynomial background function was used with a fundamental parameters peak shape. The final Rwp for the Pawley fit was 3.17, Goof (goodness of fit) = 4.76, the fit is shown in figure A89. We believe this to be a reasonable fit to the data.



**Figure A89 : Pawley fit of EAT114A using the unit cell obtained from indexing with TOPAS. Green = observed data, red = calculated pattern, grey = difference. Tick marks above the 2- $\theta$  (x) axis indicate the predicted peak positions from the unit cell. x-axis = 2- $\theta$  (°), y-axis = intensity (counts).**

The unit cell obtained was then used as the basis for a simulated annealing structure solution. The basic molecule was taken from the crystal structure published by Langseth et al and optimized with a molecular mechanics calculation in Chem 3D (Chem 3D Pro version 13.0.2, Perkin Elmer, 2013). This optimization led to the trifluoroacetic acid ligands rotating to positions above and below the plane of the biphenyl complex, in contrast to the published crystal structure in which both sit on the same side of the ring plane. The optimized molecule was converted into a Z-matrix and used as a rigid body in simulated annealing in TOPAS. Free rotation and translation of the entire complex was allowed and the trifluoroacetate ligands were also allowed to rotate about the O-Au bonds. The monoclinic super groups  $C2/m$  and  $C2/c$  of  $C2$  were tested but the lowest symmetry space group gave the best solutions. The selected solution was used in a Rietveld refinement and gave a reasonable fit ( $R_{wp} = 8.15$ ), however, we noted that there was an unusually large amount of free space between the complexes in the crystal packing. Difference Fourier maps were then examined to try and locate in any missing atoms in the crystal structure. Four possible positions for solvent atoms in the empty spaces were added to the model and refined. Atomic positions and thermal parameters were not refined. The final refinement results are given in Table A15 and the Rietveld fit is shown in figure A90. The fit is good enough to suggest that this is probably one of the structures present in the powder sample; however we suspect that the sample consists

of more than one crystal structure form of the molecule, possibly with different types/amounts of solvent in the space between the complexes. We also note that in the final packing obtained from simulated annealing the trifluoroacetate ligands have returned to the same side of the biphenyl ring plane as in the original crystal structure. This suggests that such an arrangement is stabilized by both modes of crystal packing.

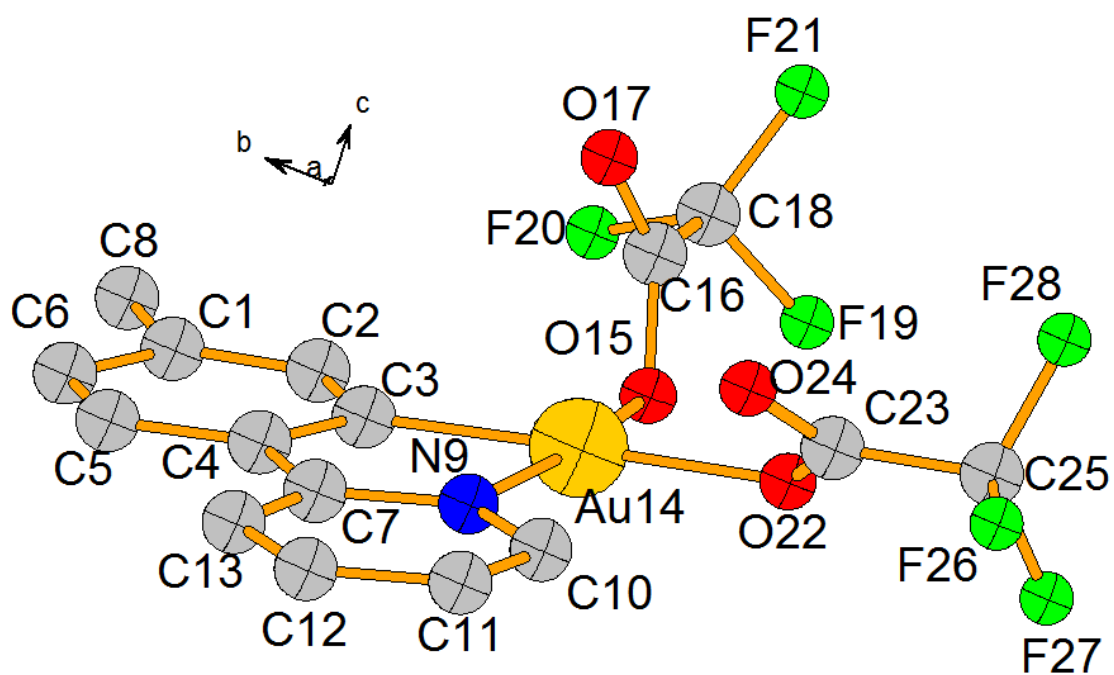


**Figure A90:** Final Rietveld fit for EAT114A with solvent water added from Difference Fourier maps. Blue = observed data, red = calculated pattern, grey = difference. Tick marks above the 2- $\theta$  (x) axis indicate the predicted peak positions from the unit cell. x-axis = 2- $\theta$  (°), y-axis = intensity (counts).

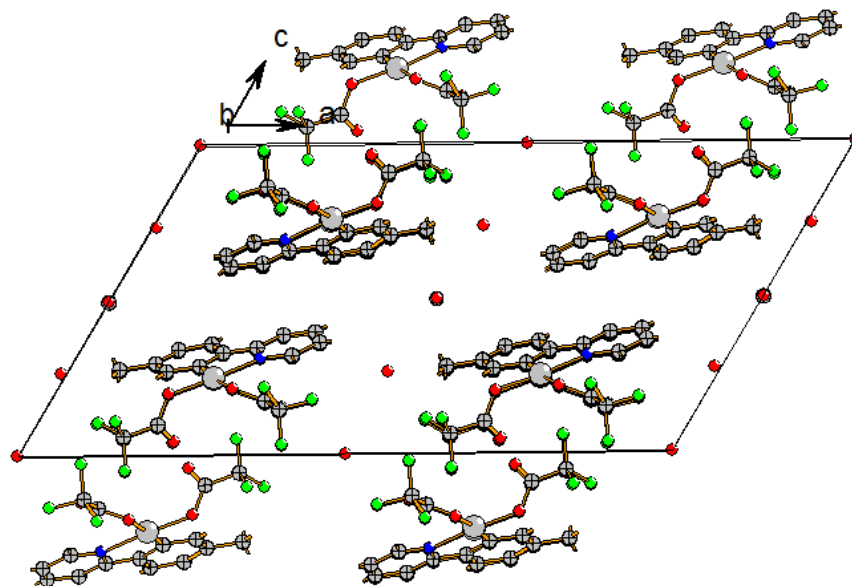
**Table A15:** Final Rietveld refinement details for EAT114A

Space group	C2 (No. 5)
$a, b, c$ (Å)	25.871(7), 7.934(2), 14.302(3)
$\beta$ (°)	59.00(1)
$R_{wp}$ , $R_{exp}$ , $GoF$ , $R$ Bragg	7.899, 0.830, 9.512, 4.54
$R_{wp}$ , $R_{exp}$ (-background)	42.234, 4.440
Number of refined parameters	20 (13 background, 1 peak broadening, 1 peak asymmetry, 1 scale, 4 lattice parameters)





Figur A91: Struktur av  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$  kalkuleret ut ifra pulverdiffraktogram.



Figur A92: Krystallpakking  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$  kalkuleret ut ifra pulverdiffraktogram

## Referanser

- [1] A. S. K. Hashmi, *Top. Organomet. Chem.*, **2013**, 44, 143.
- [2] A. S. K. Hashmi, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2005**, 44, 6990.
- [3] H. Schmidbaur, A. Schier, *Arab. J. Sci. Eng.*, **2012**, 37, 1187.
- [4] E. Langseth, C. H. Görbitz, R. H. Heyn, M. Tilset, *Organometallics*, **2012**, 31, 6567.
- [5] G. Rayner-Canham, T. Overton, *Descriptive Inorganic Chemistry*, 5th. ed., W.H Freeman and Company, **2010**.
- [6] A. S. K. Hashmi, *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 3180.
- [7] A. S. K. Hashmi, G. J. Hutchings, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2006**, 45, 7896.
- [8] A. S. K. Hashmi, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2012**, 51, 12935.
- [9] A. S. K. Hashmi, F. D. Toste, *Modern Gold Catalyzed Synthesis*, Wiley-VCH, **2012**.
- [10] B. Bertrand, A. Casini, *Dalton Trans.*, **2014**, 43, 4209.
- [11] X. S. Xiao, W. L. Kwong, X. Guan, C. Yang, W. Lu, C. M. Che, *Chem. Eur. J.*, **2013**, 19, 9457.
- [12] N. Cutillas, G. S. Yellol, C. de Haro, C. Vicente, V. Rodríguez, J. Ruiz, *Coord. Chem. Rev.*, **2013**, 257, 2784.
- [13] C. Bronner, O. S. Wenger, *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 12409.
- [14] K. H. Wong, K. K. Cheung, M. C. W. Chan, C. M. Che, *Organometallics*, **1998**, 17, 3505.
- [15] V. W. W. Yam, K. M. C. Wong, L. L. Hung, N. Zhu, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2005**, 44, 3107.
- [16] J. P. Kleiman, M. Dubeck, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 1544.
- [17] S. Trofimenko, *Inorg. Chem.*, **1973**, 12, 1215.
- [18] M. I. Bruce, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1977**, 16, 73.
- [19] J. Campora, P. Palma, E. Carmona, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 193-5, 207.
- [20] J. Dehand, M. Pfeffer, *Coord. Chem. Rev.*, **1976**, 18, 327.
- [21] J. F. Hartwig, *Organotransition Metal Chemistry, From Bonding to Catalysis*, 1st. ed., University Science Books, **2010**.
- [22] M. Albrecht, *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 576.
- [23] E. C. Constable, *Polyhedron*, **1984**, 3, 1037.
- [24] A. C. Cope, R. W. Siekman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, 87, 3272.
- [25] A. C. Cope, E. C. Friedrich, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 909.
- [26] F. R. Hartley, *The Chemistry of Platinum and Palladium: with Particular Reference to Complexes of the Elements*, Applied Science Publishers, **1973**.
- [27] A. J. Cheney, B. E. Mann, B. L. Shaw, R. M. Slade, *J. Chem. Soc. A*, **1971**, 3833.
- [28] B. L. Shaw, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 3856.
- [29] J. A. M. Van Beek, G. Van Koten, M. J. Ramp, N. C. Coenjaarts, D. M. Grove, K. Goubitz, M. C. Zoutberg, C. H. Stam, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 3059.
- [30] M. K. Ghosh, M. Tilset, A. Venugopal, R. H. Heyn, O. Swang, *J. Phys. Chem. A*, **2010**, 114, 8135.

- [31] A. P. Shaw, M. K. Ghosh, K. W. Törnroos, D. S. Wragg, M. Tilset, O. Swang, R. H. Heyn, S. Jakobsen, *Organometallics*, **2012**, 31, 7093.
- [32] W. Henderson, *Adv. Organomet. Chem.*, **2006**, 54, 207.
- [33] R. Hüttel, A. Konietzny, *Chem. Ber.*, **1973**, 106, 2098.
- [34] F. Calderazzo, D. B. Dell'Amico, *J. Organomet. Chem.*, **1974**, 76, C59.
- [35] P. K. Monaghan, R. J. Puddephatt, *Inorg. Chim. Acta*, **1975**, 15, 231.
- [36] Y. Fuchita, H. Ieda, S. Wada, S. Kameda, M. Mikuriya, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 4431.
- [37] Y. Fuchita, H. Ieda, M. Yasutake, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 271.
- [38] H. Ieda, H. Fujiwara, Y. Fuchita, *Inorg. Chim. Acta*, **2001**, 319, 203.
- [39] J. Vicente, M. T. Chicote, *Inorg. Chim. Acta*, **1981**, 54, L259.
- [40] J. Vicente, M. D. Bermúdez, F. J. Carrión, P. G. Jones, *Chem. Ber.*, **1996**, 129, 1301.
- [41] J. Vicente, M. D. Bermúdez, F. J. Carrión, G. Martínez-Nicolás, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 480, 103.
- [42] J. Vicente, M. D. Bermúdez, F. J. Carrión, P. G. Jones, *Chem. Ber.*, **1996**, 129, 1395.
- [43] J. Vicente, M. T. Chicote, M. D. Bermúdez, *Inorg. Chim. Acta*, **1982**, 63, 35.
- [44] J. Vicente, M. T. Chicote, M. D. Bermúdez, *J. Organomet. Chem.*, **1984**, 268, 191.
- [45] E. C. Constable, T. A. Leese, *J. Organomet. Chem.*, **1989**, 363, 419.
- [46] W. Henderson, B. K. Nicholson, S. J. Faville, D. Fan, J. D. Ranford, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 631, 41.
- [47] R. V. Parish, J. P. Wright, R. G. Pritchard, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 596, 165.
- [48] G. A. Price, K. R. Flower, R. G. Pritchard, A. K. Brisdon, P. Quayle, *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 11696.
- [49] A. P. Shaw, M. Tilset, R. H. Heyn, S. Jakobsen, *J. Coord. Chem.*, **2011**, 64, 38.
- [50] N. Godbert, T. Pugliese, I. Aiello, A. Bellusci, A. Crispini, M. Ghedini, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 5105.
- [51] R. V. Parish, B. P. Howe, J. P. Wright, J. Mack, R. G. Pritchard, R. G. Buckley, A. M. Elsome, S. P. Fricker, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 1659.
- [52] R. V. Parish, J. Mack, L. Hargreaves, J. P. Wright, R. G. Buckley, A. M. Elsome, S. P. Fricker, B. R. C. Theobald, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 69.
- [53] M. Coronello, E. Mini, B. Caciagli, M. A. Cinellu, A. Bindoli, C. Gabbiani, L. Messori, *J. Med. Chem.*, **2005**, 48, 6761.
- [54] M. B. Dinger, W. Henderson, *J. Organomet. Chem.*, **1998**, 560, 233.
- [55] D. M. Fan, C. T. Yang, J. D. Ranford, P. F. Lee, J. J. Vittal, *Dalton Trans.*, **2003**, 2680.
- [56] E. V. Anslyn, D. A. Dougherty, *Modern Physical Organic Chemistry*, University Science Books, **2006**.
- [57] R. H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, 5th ed., John Wiley & Sons, **2009**.
- [58] K. K. Y. Kung, V. K. Y. Lo, H. M. Ko, G. L. Li, P. Y. Chan, K. C. Leung, Z. Zhou, M. Z. Wang, C. M. Che, M. K. Wong, *Adv. Synth. Catal.*, **2013**, 355, 2055.
- [59] A. Arcadi, *Chem. Rev.*, **2008**, 108, 3266.

- [60] A. Venugopal, A. P. Shaw, K. W. Törnroos, R. H. Heyn, M. Tilset, *Organometallics*, **2011**, 30, 3250.
- [61] O. Schuster, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch.*, **2006**, 61b, 1.
- [62] S. Komiya, J. C. Huffman, J. K. Kochi, *Inorg. Chem.*, **1977**, 16, 2138.
- [63] E. Langseth, A. Nova, E. A. Tråseth, F. Rise, S. Øien, R. H. Heyn, M. Tilset, *Manuskript innsendt*, **2014**.
- [64] R. Gedye, F. Smith, K. Westaway, H. Ali, L. Baldisera, L. Laberge, J. Rousell, *Tetrahedron Lett.*, **1986**, 27, 279.
- [65] R. J. Giguere, T. L. Bray, S. M. Duncan, G. Majetich, *Tetrahedron Lett.*, **1986**, 27, 4945.
- [66] V. K. Saxena, U. Chandra, *Microwave Synthesis: a Physical Concept*, InTech, **2011**.
- [67] M. P. Pollastri, W. G. Devine, *Green Techniques for Organic Synthesis and Medicinal Chemistry*, 1st ed., John Wiley & Sons, **2012**.
- [68] C. O. Kappe, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2004**, 43, 6250.
- [69] B. L. Hayes, *Microwave Synthesis: Chemistry at the Speed of Light*, CEM Publishing, **2002**.
- [70] C. O. Kappe, D. Dallinger, *Mol. Divers.*, **2009**, 13, 71.
- [71] M. Larhed, C. Moberg, A. Hallberg, *Acc. Chem. Res.*, **2002**, 35, 717.
- [72] S. M. Garringer, A. J. Hesse, J. R. Magers, K. R. Pugh, S. A. O'Reilly, A. M. Wilson, *Organometallics*, **2009**, 28, 6841.
- [73] E. Langseth, *Synthesis and Reactivity of Gold(III) Complexes*  
Doktorgradsavhandling, Kjemisk Institutt, Universitetet i Oslo, **2014**.
- [74] J. Gresser, A. Rajbenbach, M. Szwarc, *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, 83, 3005.
- [75] B. R. Wakeford, G. R. Freeman, *J. Phys. Chem.*, **1964**, 68, 2992.
- [76] S. D. Ittel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 1169.
- [77] L. Johansson, O. B. Ryan, C. Rømming, M. Tilset, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 6579.
- [78] I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 2066.
- [79] L. M. Harwood, C. J. Moody, J. M. Percy, *Experimental Organic Chemistry*, 2nd ed., Blackwell Science Ltd., **1999**.
- [80] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics*, **2010**, 29, 2176.
- [81] S. Grazulis, D. Chateigner, R. T. Downs, A. T. Yokochi, M. Quiros, L. Lutterotti, E. Manakova, J. Butkus, P. Moeck, A. L. Bail, *J. Appl. Cryst.*, **2009**, 42, 726.
- [82] J. A. Wunderlich, D. P. Mellor, *Acta Cryst.*, **1954**, 7, 130.
- [83] H. Schmidbaur, A. Schier, *Organometallics*, **2010**, 29, 2.
- [84] R. Hüttel, H. Forkl, *Chem. Ber.*, **1972**, 105, 1664.
- [85] R. Hüttel, H. Reinheimer, H. Dietl, *Chem. Ber.*, **1966**, 99, 462.
- [86] R. Hüttel, H. Dietl, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1965**, 4, 438.
- [87] R. Hüttel, H. Reinheimer, *Chem. Ber.*, **1966**, 99, 2778.
- [88] H. V. R. Dias, J. Wu, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2007**, 46, 7814.
- [89] D. B. Dell'Amico, F. Calderazzo, R. Dantona, J. Strähle, H. Weiss, *Organometallics*, **1987**, 6, 1207.

- [90] N. Savjani, D. A. Rosca, M. Schormann, M. Bochmann, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2013**, 52, 874.
- [91] E. Langseth, M. L. Scheuermann, D. Balcells, W. Kaminsky, K. I. Goldberg, O. Eisenstein, R. H. Heyn, M. Tilset, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2013**, 52, 1660.
- [92] C. E. Rezsnyak, J. Autschbach, J. D. Atwood, S. Moncho, *J. Coord. Chem.*, **2013**, 66, 1153.
- [93] B. J. Magerlein, W. P. Schneider, *J. Org. Chem.*, **1969**, 34, 1179.
- [94] R. T. Boéré, V. Klassen, G. Wolmershäuser, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 4147.
- [95] E. Langseth, *Syntese og karakterisering av cis-selektive Rh(I)-syklopropaneringskatalysatorer*, Masteroppgave, Kjemisk Institutt, Universitetet i Oslo, **2010**.
- [96] I. Ugi, F. Beck, U. Fetzer, *Chem. Ber.*, **1962**, 95, 126.
- [97] K. A. Netland, A. Krivokapic, M. Schröder, K. Boldt, F. Lundvall, M. Tilset, *J. Organomet. Chem.*, **2008**, 693, 3703.